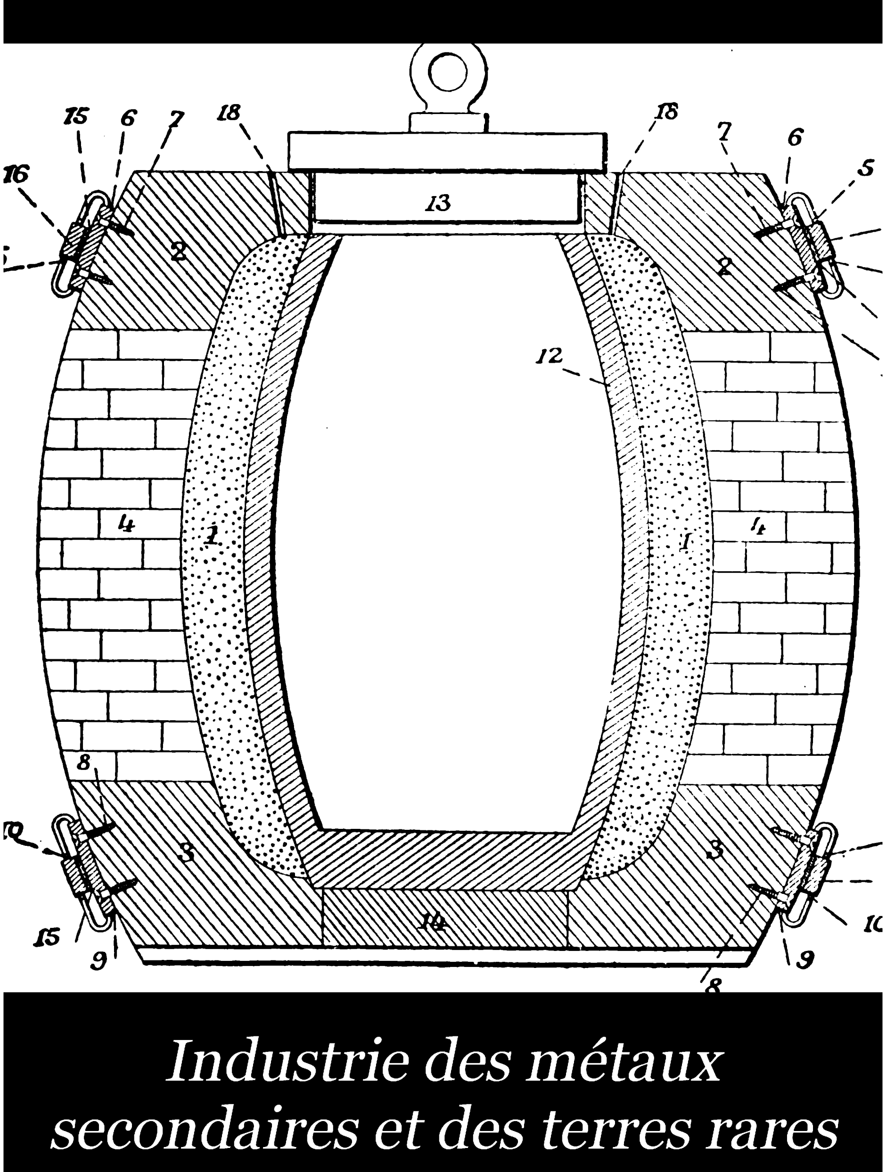
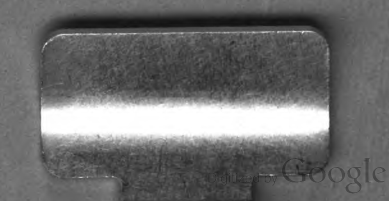


Industrie des métaux secondaires et des terres rares

Paul Nicolardot





Octave DOIN, éditeur, 8, place de l'Odéon, Paris.

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

Publiée sous la direction du Dr TOULOUSE

BIBLIOTHÈQUE
DES INDUSTRIES CHIMIQUES

Directeur : JUVÉNAL DERÔME

Professeur agrégé des Sciences Physiques au Collège Chaptal.
Inspecteur des Etablissements classés.

Le développement des industries chimiques est l'un des facteurs économiques les plus importants de la société moderne, et les progrès réalisés par ces industries ont souvent amené de véritables révolutions commerciales. La soude, par exemple, qui, préparée en 1860 par le procédé Leblanc, valait 650 francs, tomba subitement à 280 francs la tonne quand apparut le procédé Solvay. De même le kilogramme d'aluminium qui, préparé par Henri Sainte-Claire Deville, valait, en 1854, 3000 francs, se vend aujourd'hui environ 3 francs, grâce aux méthodes nouvelles de l'électrochimie. Enfin est-il besoin de rappeler que la découverte de l'alizarine, par Grœbe et Libermann a profondément troublé le commerce des départements français producteurs de garance? Les procédés les plus classiques eux-mêmes se transforment, et les vieilles chambres de plomb de l'acide sulfurique risquent de disparaître pour faire place au procédé dit *de contact*.

Ce n'est pas toujours sans luttes que se font ces transformations : le four électrique semblait appelé, il y a quelques années, à remplacer très rapidement, en métallurgie, même le haut fourneau, et déjà l'on entrevoyait l'époque où les grosses usines métallurgiques déserteraient, dans une certaine mesure, les pays de houille noire pour ceux de houille blanche ; mais voici que de nouvelles études apprennent à mieux utiliser l'énergie calorifique des hauts four-

neaux, voici que la production économique de l'oxygène industriel semble pouvoir permettre bientôt de réduire le volume de ces colosses de la métallurgie, et, mettant mieux leurs services à la portée de l'industrie de moyenne puissance, paraît devoir retarder la transformation entrevue.

Mettre au point l'état actuel des procédés utilisés dans les diverses branches de l'industrie chimique, tel est le but de cette Bibliothèque. Elle s'adresse, en tout premier lieu, aux industriels, qui plus que jamais, ont besoin de véritables connaissances encyclopédiques pour s'assurer le succès. La clientèle, de plus en plus gâtée par les conquêtes de la science, a des désirs de plus en plus impérieux : pour les comprendre, les réaliser, les développer, il ne faut pas seulement connaître *une* industrie, il faut être familiarisé avec les méthodes et les progrès des industries voisines. Pour gagner du temps, il faut savoir choisir, parmi les procédés d'analyse, ceux qui sont les plus rapides et les plus sûrs. Pour créer, enfin, il faut avoir des vues d'ensemble sur l'enchaînement naturel et logique des différentes industries.

Souvent aussi il est utile de se souvenir des choses momentanément tombées presque dans l'oubli, et que tout à coup le perfectionnement d'un détail ramène au premier plan : n'est-ce pas le cas de cette préparation de l'acide sulfurique par le procédé de contact que nous citions plus haut? Dès 1831, Philips l'entreprend, mais il y renonce parce que la mousse de platine qu'il emploie se trouve rapidement hors d'usage ; en 1838, Kuhlmann n'est pas plus heureux ; ce n'est qu'en 1875 que M. Winckler réalise avec succès cette préparation industrielle : il lui avait suffi de commencer par purifier les gaz, air et anhydride sulfureux, avant leur passage sur la mousse de platine!

C'est aux divers desiderata précédents que répondront les livres de cette Bibliothèque : les différentes méthodes de transformation des matières premières, dont l'origine aura été soigneusement indiquée, y seront l'objet d'une critique scientifique serrée, tous les brevets dignes d'intérêt y seront analysés, les conditions économiques y seront discutées; une très complète étude bibliographique terminera tous les ouvrages.

Nous espérons qu'ils ne seront pas lus seulement par les industriels, et que tous les chimistes, quelles que soient leur origine et leurs attaches, s'y intéresseront. N'y a-t-il pas nécessairement un

étroit lien entre la chimie pure et la chimie appliquée? Que de perfectionnements furent amenés par les études de chimie pure! Boussingault, par exemple, pour extraire l'oxygène de l'air, transformait au contact de l'air, à 600°, de la baryte en bioxyde de baryum, qu'il ramenait ensuite à l'état de baryte en le portant à 800°; mais la baryte résiste mal à ces alternatives de température, et s'effrite : les frères Brin, utilisant un autre résultat de l'étude faite, en chimie pure, des lois de la dissociation, ont transformé le procédé Boussingault, qui ne donnait pas un bon rendement, en un procédé vraiment industriel, en faisant intervenir les variations de pression de l'oxygène au-dessus de la baryte maintenue à température constante.

Par contre combien souvent les besoins de la chimie industrielle n'ont-ils pas orienté le courant des études théoriques? N'est-ce pas l'espoir de produire soit de nouvelles matières colorantes, soit de nouveaux parfums, qui a conduit tant de chercheurs vers la chimie organique?

L'abîme que l'on dit quelquefois exister entre l'usine et le laboratoire de chimie pure n'est donc qu'un fossé artificiel. C'est pour travailler à le combler un peu que nous avons tenu à choisir nos auteurs à la fois parmi les industriels directement spécialisés et parmi les chimistes de laboratoire que leurs études rendent particulièrement compétents dans le domaine de la chimie appliquée.

On verra dans la liste ci-dessous que chacun des grands chapitres de l'industrie chimique constitue, dans notre publication, un volume; cela permettra, par des réimpressions opportunes, de toujours maintenir cette Bibliothèque au niveau des derniers progrès de la Science.

J. DERÔME.

Les volumes seront publiés dans le format in-18 jésus cartonné; ils formeront chacun 350 pages environ avec ou sans figures dans le texte. Le prix marqué de chacun d'eux, quel que soit le nombre de pages, est fixé à 5 francs. Chaque volume se vendra séparément.

Voir, à la fin du volume, la notice sur l'ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE, pour les conditions générales de publication.

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION

du Dr TOULOUSE, Directeur de Laboratoire à l'École des Hautes-Études.
Secrétaire général : H. PIÉRON, Agrégé de l'Université.

BIBLIOTHÈQUE DES INDUSTRIES CHIMIQUES

Directeur : JUVÉNAL DERÔME

Professeur agrégé de Sciences Physiques au Collège Chaptal
Inspecteur des Établissements classés

INDUSTRIE

DES MÉTAUX SECONDAIRES

ET DES TERRES RARES

INDUSTRIE

DES

MÉTAUX SECONDAIRES

ET DES TERRES RARES

PAR

PAUL NICOLARDOT

Capitaine d'artillerie.

Chef du laboratoire de chimie de la Section technique

Docteur ès sciences.

Avec 37 figures dans le texte.



PARIS

OCTAVE DOIN, ÉDITEUR

8, PLACE DE L'ODÉON, 8

1908

G. B.

TABLE DES VOLUMES
ET LISTE DES COLLABORATEURS

*Les volumes publiés sont marqués par un **

*21. **Pierres et Matériaux de Construction artificiels**, par A. GRANGER, Docteur ès sciences, Professeur à l'Ecole d'application de la Manufacture de Sèvres.

22. **La Poterie**, par A. GRANGER.

23. **La Verrerie.**

24. **Couleurs minérales et Emaux**, par L. VEZIEN, Ingénieur Chimiste, Licencié ès sciences (École de Physique et Chimie) et A. BOILEAU, Ingénieur Chimiste.

25. **Composés ammoniacaux et cyanures**, par E. VALLÉE, Ingénieur Chimiste.

26. **Industries des Acides organiques et Industries dérivées. (Distillation des Bois, etc.)**

27. **L'Industrie du Sucre**, par A. VILA, Licencié ès sciences, Attaché à l'Institut Pasteur.

28. **Alcool et Distillerie**, par A. MONVOISIN, Chef des travaux à l'Ecole nationale vétérinaire d'Alfort.

29. **Le Pétrole.**

30. **Les Huiles de Graissage**, par F. MARCH, Docteur ès sciences, Chef de la Section des Recherches et Essais des matières végétales au Laboratoire d'essais des Arts et Métiers.

31. **Résines, Huiles Siccatives et Vernis**, par A. NOUVEL, Licencié ès sciences, Ingénieur Chimiste.

32. **L'Industrie des Matières Colorantes Organiques**, par A. WAHL, Maître de Conférences de Chimie appliquée à la Faculté des Sciences de Lille.

33. **Blanchiment et teinture.**

34. **L'Industrie des Corps gras**, par E. TASSILLY, Docteur ès sciences, Chargé de Conférences de Technologie à l'Ecole de Physique et de Chimie industrielles de la Ville de Paris.

35. **L'Industrie des Os et des Débris Animaux (Colles, Gélatine, Phosphates et Phosphore)**, par L. VEZIEN.

36. **Le Caoutchouc et la Gutta**, par E. TASSILLY.

37. **L'Industrie des Fibres végétales.**

38. **L'Industrie du Papier**, par V. THOMAS, Professeur à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.

39. **Les Matières plastiques artificielles**, par A. HELBRONNER, Docteur ès sciences, et E. VALLÉE.



PRÉFACE

Nous nous sommes efforcé, dans ce petit livre, de présenter une histoire complète des métaux et des terres qui étaient, il y a cinq ans encore, considérés comme très rares, sans applications possibles, et que l'industrie vient de mettre en œuvre avec tant de succès. Malgré le grand bruit fait autour de certains d'entre eux, ces métaux viennent, dans la consommation mondiale, loin encore derrière le nickel ou le chrome et tous ne sont pas en égale faveur. C'est pour cela que nous avons groupé ceux qui n'appartiennent pas à la famille des *terres rares*, sous le nom de *métaux secondaires*. Les écarts entre les quantités employées par l'industrie sont considérables. Ils varient entre 1 000 tonnes par an pour le tungstène et 5 kilogrammes pour l'osmium. Mais nous sommes au début d'une ère nouvelle pour l'industrie et pour la métallurgie en particulier. Déjà, l'un des métaux les plus rares, si rares que Marignac n'a pu en avoir à sa disposition qu'une centaine de grammes pour exécuter ses remarquables recherches, le tantale, proposé seulement pour l'éclairage, semble devoir jouer prochainement un rôle plus

important. Les besoins de l'industrie incitent les chercheurs à trouver les minerais de ces métaux ou de ces terres rares et le plus bel exemple des transformations amenées par l'industrie est l'histoire du thorium dont les minéraux se vendaient, il y a dix ans, jusqu'à 300 francs le kilogramme, pour obtenir le nitrate de thorium coûtant 2 500 francs le kilogramme, produit qui se vend aujourd'hui 35 francs. Le tantale lui-même ne vaut maintenant que la moitié du prix de l'argent.

Pour chacun de ces métaux placés par ordre d'importance, nous avons exposé aussi soigneusement que possible l'histoire de sa découverte, sa chimie pure, en laissant de côté bien des combinaisons et en insistant, au contraire, sur certains composés ordinairement délaissés, alliages, carbures, siliciures, azotures, qui prennent naissance aux hautes températures précisément dans les réactions métallurgiques et que les recherches de M. Moissan ont rendu des plus intéressants ; nous avons décrit leurs minéraux, indiqué le lieu des gisements connus et fourni des renseignements sur les mines en exploitation. Demain, ces renseignements seront incomplets ou inexacts ; aussi ne faut-il voir dans ce livre qu'une simple tentative pour donner une idée des résultats obtenus après cinq ou six ans de recherches et d'efforts industriels.

La description des divers usages auxquels servent les métaux secondaires et les terres rares, les moyens d'analyser les produits naturels et les produits d'art qui en renferment, terminent leur histoire.

Malgré le désir d'être aussi complet que possible, nous n'avons pu donner pour chacun de ces métaux qu'un exposé fort abrégé de leurs propriétés chimiques et une description très succincte de leurs minéraux. Pour connaître en détail la chimie ou la minéralogie de chacun d'eux, le lecteur devra recourir aux traités classiques que tous ont feuilletés.

Si nous avons pu lui éviter l'ennui d'y avoir trop souvent recours, nous nous estimerons heureux. Nous avons pris la peine de vérifier presque toutes les méthodes de dosage que nous avons indiquées, et, au risque de ne pas paraître complet, nous n'avons décrit que les procédés qui, dans chaque cas, nous ont paru être ou les plus rapides ou les plus exacts. Les poids atomiques indiqués sont ceux approuvés par la Commission Internationale.

Enfin, toutes les fois que cela nous a été possible, nous avons laissé la parole aux auteurs et aux inventeurs; car, mieux que n'importe qui, peuvent se faire comprendre ceux qui ont vu. Nous espérons que nos lecteurs trouveront, en parcourant les nombreux emprunts que nous avons faits aux auteurs, la même saveur que nous avons éprouvée à les reproduire et qui nous a rendu agréable la lourde tâche que nous avons assumée.



INDUSTRIE

DES

MÉTAUX SECONDAIRES

ET DES TERRES RARES

INTRODUCTION

(1) Emploi industriel des métaux secondaires. — Les métaux secondaires, employés en métallurgie, tungstène, molybdène, vanadium ou titane, servent surtout à préparer des aciers spéciaux. Pour tous, le mode actuel d'addition est le même; les métaux sont transformés après traitement mécanique et, le plus souvent aussi, chimique des minerais, en alliages à forte teneur en métal; ces alliages sont ensuite incorporés à l'acier maintenu en fusion dans des conditions spéciales. Les filaments métalliques nécessaires à l'éclairage par incandescence sont obtenus, eux, par des procédés tout différents.

Nous décrirons d'abord les diverses préparations communes à tous ces métaux tant pour éviter d'inutiles répétitions que pour montrer tout de suite quel intérêt présente la question.

(2) Préparation des alliages à forte teneur en métaux secondaires. — Deux procédés permettent d'élaborer les alliages à forte teneur en métaux spéciaux, l'aluminothermie et la réduction par l'arc électrique en présence du charbon. Nous n'indiquerons ici que le principe de chacun de ces procédés qui seront traités en détail dans d'autres ouvrages.

En aluminothermie, on utilise la grande chaleur que dégage l'aluminium en se combinant à l'oxygène, pour réduire les oxydes des divers métaux et aussi pour obtenir une masse métallique fondue formée par l'union plus ou moins intime des métaux réduits.

Quand la réaction a été bien conduite, il n'y a pas d'explosion et dans le culot métallique ne se retrouve pas d'aluminium. L'aluminium employé est généralement sous la forme de poudre dont la grosseur du grain varie avec la nature de l'oxyde à réduire, afin de modérer la réaction. Avec les oxydes facilement réductibles, tels que l'oxyde de cuivre, l'aluminium en poudre fine produit de véritables mélanges explosifs. Pour rendre la réaction moins vive, on mélange la poudre d'aluminium, en grains de dimensions convenables, avec un oxyde qui interviendra dans la réaction comme oxydant et modérateur. Cet oxyde est généralement de l'oxyde de fer et le mélange s'appelle *thermite*. L'oxyde à incorporer, bioxyde de molybdène, tétroxyde de vanadium ou acide titanique, sont mélangés intimement à la thermite.

Le mélange final est placé dans un creuset en terre réfractaire ou en plombagine garni à l'aide d'une brasque en magnésie, conformément aux indications fournies par le capitaine Caron[1]. Depuis quelques années,

on trouve des creusets en magnésie, colorée en brun par de l'oxyde ferrique, qui sont très résistants et conviennent très bien pour ce traitement.

Le creuset est placé sur une couche de charbon contenue dans une enveloppe en briques réfractaires. On comble l'espace vide avec de petits morceaux de coke qui forment ainsi une enveloppe isolante. Celle-ci protège le creuset contre les pertes de chaleur par rayonnement et par combustibilité et l'abrite surtout contre l'action violente des courants d'air qui amènerait la rupture.

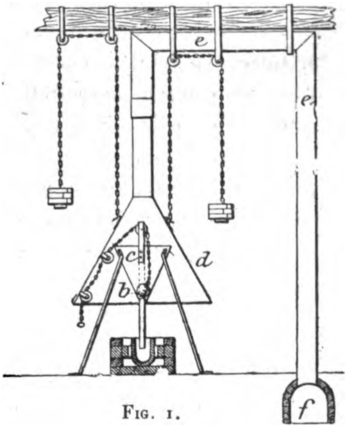


Fig. 1.

L'opération peut-être intermittente ou continue. Au-dessus du creuset ou sur le côté (fig. 1), on dispose une trémie *c* en forme d'entonnoir, dans laquelle on place la charge du mélange à réduire. Le fond est formé par une boule *b* suspendue à une chaîne que l'on tire plus ou moins, de manière à laisser tomber le mélange dans le creuset. Cette trémie est en fer blanc.

Pendant la réaction, une violente incandescence se produit et d'épaisses fumées se dégagent. Afin de s'en débarrasser, on se sert d'un grand capuchon *d* qui aboutit à un tuyau *e* engagé dans une souche de cheminée *f*. L'opérateur doit porter des lunettes à verres foncés. Au début, une moitié du mélange est placée

dans le creuset, l'autre dans la trémie. L'inflammation de la matière est un des points les plus délicats parce qu'il faut fournir une très grande chaleur initiale ; elle est obtenue à l'aide d'une amorce formée de peroxyde de sodium et d'aluminium ou de magnésium métalliques (23 NaO et 5 Al ou Mg). L'amorce est préparée au moment même de s'en servir, parce que le bioxyde de sodium est déliquescent. Le bioxyde de baryum, plus stable, enflamme moins facilement le mélange. On prépare, avec le bioxyde et l'aluminium, un petit cône que l'on pose au sommet du mélange à réduire et on l'enflamme à l'aide d'un fer rouge.

La réaction a lieu avec une violence inouïe. Dès qu'elle se calme, on soulève la boule *b* de manière à introduire une certaine quantité du mélange et l'on continue ainsi. Au bout de cinq minutes, la réaction est terminée et on fait écouler le contenu du creuset, alliage et laitier. Quand le creuset est en magnésie ou que la brasque est assez résistante, l'alliage s'écoule par un trou pratiqué au fond et l'opération continue ainsi jusqu'à ce que le creuset soit à nouveau rempli.

Bien des variantes peuvent être apportées à ce procédé. Les oxydes des métaux secondaires peuvent être ramenés à un degré d'oxydation inférieur par une réduction préalable au moyen du charbon dans un four ordinaire. Il y a intérêt, en effet, pour diminuer la dépense en aluminium, à prendre les oxydes les moins riches en oxygène. Ce procédé présente en outre le grand avantage de diminuer la violence de la réaction Dans le cas du molybdène, il est impossible de se servir de l'anhydride molybdique à cause de la facilité avec laquelle il se volatilise. On peut encore chauffer le creuset

où se passe la réaction ; enfin, on a essayé d'employer un bain d'aluminium fondu.

Le laitier est formé d'alumine qui fond à la haute température produite par la réaction, mais qui se solidifie très rapidement en formant une matière extrêmement dure, appelée *corubis*. Sa présence rend le creuset inutilisable. Le Dr Goldschmidt[1], l'inventeur de l'aluminothermie, a essayé, par l'addition de fondants, d'obtenir des laitiers fusibles. Le meilleur procédé consiste à ajouter du carbonate de sodium ; l'aluminate formé est plus fusible que l'alumine pure.

Le procédé aluminothermique est très rapide ; mais, malgré les nombreux perfectionnements qu'on y a apportés, il présente le grave inconvénient d'être très coûteux. En outre, il ne permet pas de préparer facilement certains métaux réfractaires, tels que le tungstène ou le molybdène. On a bien essayé d'augmenter la température de la réaction en versant de l'air liquide sur le mélange ; mais si le métal ou ses alliages ont pu être ainsi obtenus, on comprend sans peine que ce procédé ne soit pas industriel à cause du prix de revient.

L'aluminothermie a été bientôt remplacée par le four électrique, qui a permis d'atteindre des températures assez élevées pour pouvoir réduire à l'aide du charbon tous les oxydes, même ceux que l'on considérait comme irréductibles. Il semble que la chaleur n'intervient pas seule et qu'il y a en même temps une action due au courant qui traverse la masse chaude et conductrice, fondue ou non. Il se produit *une véritable électrolyse*.

Sans entrer dans une longue description des fours électriques, rappelons seulement qu'ils peuvent se clas-

ser en trois catégories : fours à arc, à résistance et à induction.

Dans les premiers, qui peuvent être formés d'une ou deux électrodes mobiles, l'arc jaillit entre les électrodes. Dans certains cas très rares, la chaleur seule est utilisée (four du capitaine Stassano) ; le plus souvent, le courant traverse la masse à réduire et, à partir de ce moment, le four fonctionne aussi comme four à résistance.

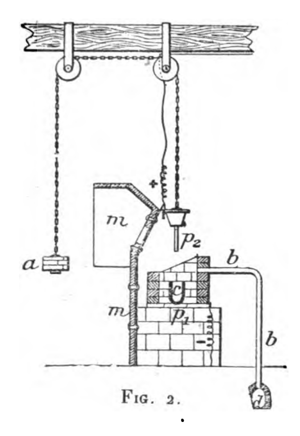


FIG. 2.

Le four à résistance fonctionne comme une lampe à incandescence. Le courant traverse la masse à traiter et l'échauffe. Dans le four à induction, dont l'idée est due à Ziani Ferranti et qui fonctionne à Gysinge, sous la forme que lui a donnée M. Kjellin, la masse *conductrice* des métaux à fondre (bronzes, aciers, etc.), constitue un induit dans lequel on développe des courants secondaires intenses, à l'aide d'un puissant inducteur.

Le four électrique employé pour l'élaboration des alliages à haute teneur est le four à arc et à résistance. Celui qui fournit les meilleurs résultats est le four à une seule électrode mobile, représenté schématiquement ci-contre (fig. 2). Dans ce four, le creuset *c* en graphite, renfermant la matière à traiter, repose sur une plaque conductrice p_1 en fer généralement reliée au pôle négatif. L'autre électrode p_2 est constituée par une

baguette en charbon placée verticalement et reliée au pôle positif. Elle est mobile et peut s'élever ou s'abaisser à l'aide d'un contrepoids *a* : on peut ainsi produire ou interrompre l'arc à volonté.

Pendant la réaction, il se dégage des quantités considérables de gaz, de fumées et de poussières. Un ronflement énergique et assourdissant se fait entendre. De plus, il se forme de l'oxyde de carbone, dont l'action toxique est malheureusement trop connue. Par le tuyau *b*, s'échappent fumées et gaz. Les poussières se déposent au fond d'une petite chambre *d* reliée à la cheminée. Pour protéger l'opérateur contre la chaleur intense dégagée, un masque en bois *m* recouvert de fer est placé devant le creuset. Une petite ouverture, fermée par un verre coloré, lui permet de suivre la réaction sans être incommodé par la lumière éclatante qu'elle produit, ni atteint par les projections.

Le procédé qui vient d'être décrit ne peut fonctionner que d'une manière intermittente. A ce défaut, il joint le grand inconvénient de n'employer qu'une seule électrode et de fournir par suite, dans les fours puissants, une température trop élevée en certains points et susceptible d'amener la rupture du creuset. De plus, un souffle puissant prend naissance, balaie les matières fines et rend l'atmosphère irrespirable. Pour mieux répartir l'action calorifique, on emploie des arcs multiples qui permettent de soumettre une plus grande surface au courant.

Parmi les différents fours électriques à arc à production continue connus, nous nous bornerons à décrire le four qui sert à préparer la plus grande quantité du ferrotungstène et la presque totalité du ferrovanadium employés par l'industrie. Il a été construit et breveté

par M. Paul Girod, dont les procédés sont exploités par la Société anonyme Electrométallurgique à Ugine, en Savoie, à Courtepin et Montbovon, en Suisse.

Pour éviter d'enrichir trop en carbone les ferro-alliages préparés au four électrique, on emploie une en-

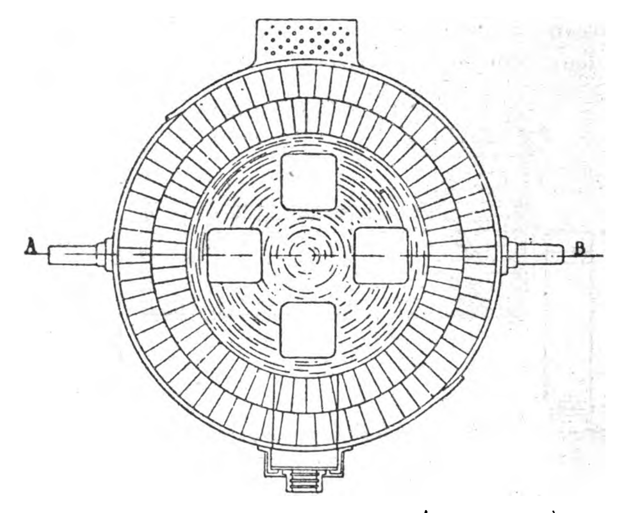


Fig. 3 (d'après M. Matignon).

ceinte en matière réfractaire constituée par des briques en magnésie (de Veitsch). Cette enceinte a une forme cylindrique (fig. 3). Les électrodes *A* en nombre variable suivant la dimension du four traversent le couvercle du creuset et amènent le courant. Ce dernier se rend (fig. 4) à travers le laitier et la masse métallique aux canaux *C* pratiqués dans le fond de la cuve, puis aux pièces polaires *B*. Les pièces sont creuses, afin

de pouvoir les refroidir par un courant d'eau froide et d'empêcher ainsi leur fusion. Tout l'ensemble est porté sur deux tourillons *D* qui permettent de faire tourner le four autour d'un axe horizontal et de travailler d'une manière continue. Au début, il est nécessaire de relier les électrodes *A* et les pièces polaires *B* par une substance conductrice et d'assurer le fonctionnement de l'arc. On peut y arriver soit en coulant un métal

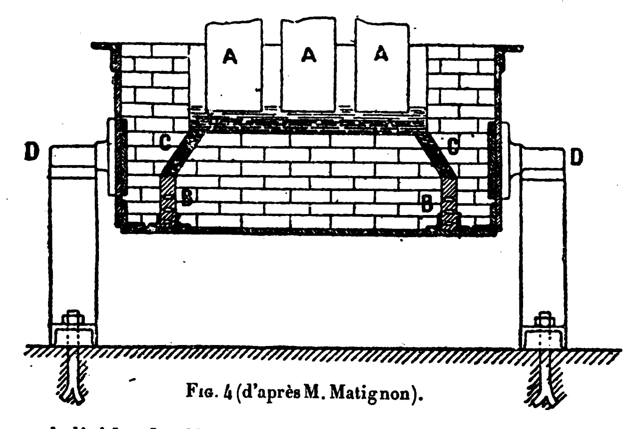


Fig. 4 (d'après M. Matignon).

ou à l'aide de fils de fer noyés dans la masse du mélange à réduire.

Pour pouvoir fonctionner d'une manière continue, il est nécessaire d'obtenir des laitiers très fusibles. A cause de la magnésie qui constitue l'enceinte, on ne peut songer à ajouter des substances à fonction acide. Les corps employés le plus généralement sont des bases ou des métaux. L'aluminium semble le mieux convenir. Il présente le double avantage d'être conducteur et de faciliter la réduction du mélange; on emploie aussi le

carbonate de sodium. Chaque usine possède un tour de main particulier que l'on garde soigneusement secret, tant sur la nature de la substance employée que sur la manière de l'ajouter.

(3) Emploi des alliages à forte teneur. — A cause même de leur mode de préparation, les alliages ainsi obtenus sont fort oxydables et ne peuvent être ajoutés à l'acier qu'avec de grandes précautions. Deux appareils servent seuls : le *creuset* et le *four électrique* à résistance. Le premier, bien connu de nos lecteurs, est encore le plus employé aujourd'hui. Dans certaines usines même, comme les aciéries Krupp, il est employé concurremment avec le four Martin Siemens. Il n'est pas possible de préparer au creuset beaucoup plus de 40 kilogrammes d'acier; aussi, le procédé est-il d'une application difficile quand il s'agit de préparer des lingots d'un poids considérable. En 1902, l'usine d'Essen avait exposé à Dusseldorf un arbre de navire, en acier au nickel, de 45 mètres de longueur, provenant de l'élaboration d'un lingot de 70 tonnes. Il n'avait pas fallu moins de 1 768 creusets pour obtenir le lingot initial.

Beaucoup plus économiques, en général, sont les procédés électriques et ils sont appelés à remplacer dans l'élaboration des aciers, des bronzes et des laitons le procédé au creuset. En outre du prix de revient, l'emploi des fours électriques à résistance et à réduction présente encore l'avantage de mettre la matière fondue à l'abri des gaz du foyer, dont l'action est particulièrement néfaste quand on ajoute à l'acier du vanadium ou du titane. Dans certains cas, il est possible

d'affiner la matière à traiter, de la décarburer par exemple, en se servant d'une brasque d'oxydes ou d'autres composés. Les fours électriques employés sont ceux de résistance ou ceux à induction.

Les premiers permettent de chauffer les alliages ou les aciers à une température fixe, transportant ainsi dans le domaine de l'industrie les méthodes qui ont permis de réaliser d'importantes découvertes dans les laboratoires. Un des fours qui répond le mieux aux besoins de l'industrie est celui qui a été construit par M. Girod. Il permet de chauffer à des températures comprises entre 50° et 2 000° et on ne se trouve arrêté que par la difficulté de se procurer des matières réfractaires suffisamment résistantes à cette température.

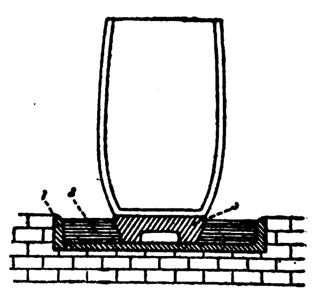


Fig. 5 (d'après M. Matignon).

Le creuset est chauffé par le fond (fig. 5). Pour cela, il est placé sur un fromage 3 encastré dans la résistance principale 2. Celle-ci se trouvant amincie en ce point, il en résulte un accroissement de résistance et, par suite, une surélévation de température, qui dépasse sous chaque creuset 2 000°. Pour éviter la destruction des parois du four, M. Girod a enveloppé la résistance principale d'une seconde résistance appelée auxiliaire, parce qu'elle n'est traversée que par une partie du courant et qui, moins chauffée, réagit moins énergiquement sur les briques voisines. Les creusets sont disposés en séries et protégés contre les pertes par rayonnement; M. Girod

a pu réaliser un four contenant 120 creusets et n'occupant qu'un emplacement de 4 mètres sur 3. D'autres fours employés à Ugine permettent de chauffer les creu-

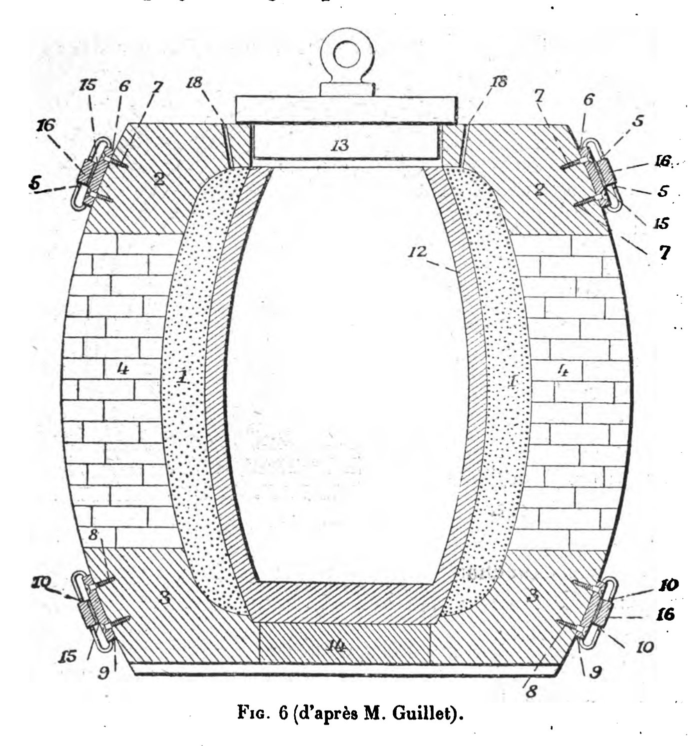


Fig. 6 (d'après M. Guillet).

sets par le côté, la température ne s'élève qu'à 1 500°. Les creusets rangés en files parallèles sont séparés par des cloisons verticales, formées d'un mélange de silice et de charbon, que traverse le courant électrique. Enfin, pour les bronzes et les laitons, M. Girod emploie un

four oscillant (fig. 6 et 7) permettant de traiter près de 300 kilogrammes de matière. La résistance chauffée par le courant (1) est reliée aux pièces polaires (2) et (3) qui sont isolées par le mur de briques (4). Le courant est amené aux pièces polaires supérieures par les fils (1)

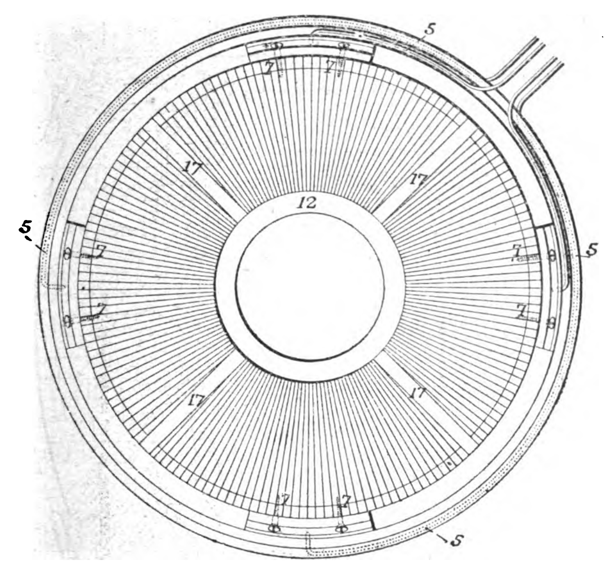


Fig. 7 (d'après M. Guillet).

et les plaques en bronze (6) maintenues par des vis (7 et 8). Le même dispositif se retrouve à la partie inférieure. L'ensemble du four est maintenu par des cercles en fer qui sont isolés des pôles au moyen de plaques d'amiante (15). Le four se trouve divisé en quatre sections par des cloisons en terre réfractaire (17). Le creuset où se trouve la matière fondue est en magné-

sie de Veitsch (12). Les fours à résistance servent aussi à améliorer les ferro-alliages en les affinant par chauffage en présence d'oxydes ou de minerais.

L'idée première des fours à induction est due à Ziani

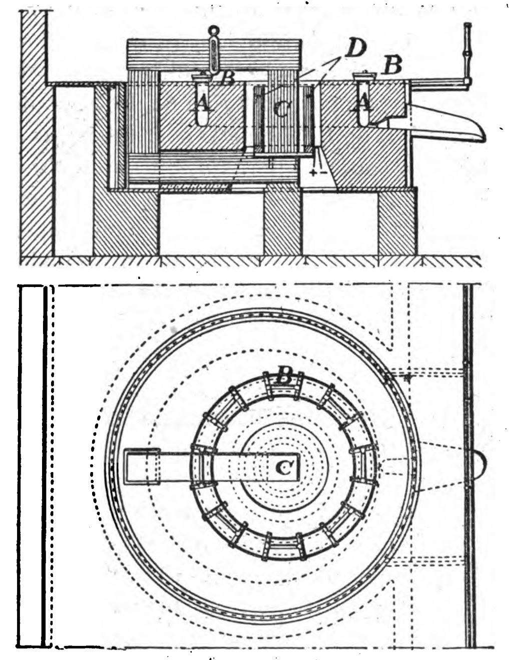


Fig. 8 (d'après M. Gillet).

Ferranti qui breveta son invention en Angleterre en 1885. Le principe de ce four est celui d'un transformateur dans lequel l'induit, métal à échauffer ou à fondre, est traversé par un courant de haute intensité et de faible voltage produit par le circuit primaire qui est

alimenté par un courant alternatif à haute tension.

Ce principe a été appliqué dans le four Kjellin, mis au point par M. Benedicks et employé à Gysinge, en Suède (fig. 8). Le circuit primaire est constitué par un faisceau de tôles en fer ou en acier doux de forme carrée C, entouré par une bobine de fil de cuivre D. Une des branches se trouve au centre de l'induit A, c'est-à-dire du four. L'ensemble rappelle la forme de deux maillons de chaîne. Les pôles de la bobine D sont reliés aux bornes d'une dynamo à courant alternatif, qui produit à chaque période un courant induit dans le bain métallique annulaire. On se sert d'un courant à très haut voltage et à faible intensité, qui évite l'emploi de gros conducteurs en cuivre ; mais il est nécessaire de refroidir la bobine O par une circulation d'eau froide et par un courant d'air.

(4) Préparation des filaments pour lampes à incandescence. — Très simple avec les métaux ductiles qui, comme le tantale, se laissent étirer en fils très fins, la fabrication des filaments devient compliquée avec les métaux réfractaires et cassants. Pour tourner la difficulté, divers procédés ont été brevetés.

Dans l'un d'eux on se sert de filaments très fins de carbone que l'on transforme en carbure ou en métal en le plongeant dans l'atmosphère d'un composé du métal à employer, volatil et facilement réductible. C'est ainsi que pour le tungstène, plusieurs procédés ont été brevetés par MM. A. Just et F. Hanaman ; les brevets sont la propriété de la Vereinigte Elecktricitäts Werke en Autriche et de la Wolfram Aktiengesellschaft en Allemagne. Au début (1903), les inventeurs prenaient un

filament de carbone qu'ils chauffaient par le courant électrique dans une atmosphère de chlorure de tungstène en présence d'hydrogène. Le chlorure de tungstène était réduit et le tungstène mis en liberté se combinait au carbone pour former un carbure bien homogène à reflets mordorés. Le filament était ensuite maintenu pendant plusieurs heures à 1600° dans une atmosphère réductrice, afin de volatiliser tout le carbone.

Un autre procédé consiste à chauffer les filaments carburés dans un creuset réfractaire, au sein d'oxydes inférieurs du tungstène. Il se produit un véritable affinage du carbure. Les filaments sont très fins, $0^{mm},2$ à $0^{mm},06$.

Enfin, dans un brevet plus récent (1905), les inventeurs ont revendiqué un autre procédé qui n'exige pas l'emploi de filaments de carbone. La poudre métallique obtenue est agglomérée avec un liant ne contenant pas de carbone et facilement vaporisable, tel que l'eau; cette masse plastique est forcée à travers des filières et les filaments obtenus sont chauffés, calcinés, puis portés à haute température dans une atmosphère d'hydrogène à l'aide du courant électrique. La poudre métallique paraît être obtenue par la précipitation des métaux à l'état colloïdal, probablement d'après le procédé de M. Bredig (décharges électriques dans le pétrole ou la benzine entre des électrodes de métaux préparés au four électrique, tungstène, molybdène, titane).

Les bâtonnets de terres rares sont préparés par un procédé analogue.

TUNGSTENE

DÉCOUVERTE. — DIFFUSION. — MÉTAL

(5) Découverte. — Le tungstène a été découvert par Scheele en 1782, dans une pierre blanche très lourde, que l'on rangeait au nombre des mines d'étain blanches, sans avoir jamais pu cependant en retirer de l'étain.

Déjà, en 1758, Cronstedt avait désigné ce minerai sous la rubrique : *ferrum calciforme terra quadam incognita intime mixtum* et, trois ans avant la découverte de Scheele, Woulfe[1], comme je l'ai montré ailleurs[1], avait indiqué la réaction caractéristique de l'acide tungstique, pour l'un des minerais de Cronstedt. L'autre était la *cérite* de Bastnaes, où Scheele ne trouva que de la chaux.

L'acide tungstique de Scheele, ou comme il l'appelait la terre de tungstène, n'était pas pur. Sa découverte fut confirmée immédiatement par son ami Bergmann, et l'acide tungstique admis au nombre des terres.

Les recherches des frères d'Elhuyar[1], Juan et Fausto, sont peut-être plus remarquables encore. Anciens élèves de Bergmann, ces savants étudièrent un minerai très

pesant, plus connu encore que la *tungstène* et qui était déjà signalé au seizième siècle. Ce minerai, décrit d'ailleurs de manières fort diverses et souvent contradictoires ainsi que je l'ai narré ailleurs[1], était le **wolfram.** Par leurs recherches publiées d'abord en espagnol à Vittoria sous le titre : **Analisis quimica du wolfram,** puis, en français, dans les mémoires de l'Académie des sciences de Toulouse, les frères d'Elhuyar[1] identifièrent l'acide retiré du wolfram avec la terre de la tungstène. Ils montrèrent que la terre de Scheele n'était pas de l'acide tungstique pur, mais un paratungstate de potassium impur, et surtout isolèrent le wolfram métallique. Ils préparèrent des alliages nombreux à un degré de perfection que l'on n'a pas encore dépassé. Mais comme le grand Scheele, les frères d'Elhuyar, en analysant le faux tungstène de Bastnaes, ne reconnurent pas l'existence d'une terre nouvelle et ils se contentèrent sur ce point de confirmer les résultats obtenus par le chimiste de Kœping.

Les frères d'Elhuyar trouvèrent que le wolfram renferme six parties d'une terre acide métallique, deux parties de chaux noire de manganèse, une partie de chaux de fer et un peu de terre quartzeuse. Ils analysèrent d'autre part une *mine d'étain blanche* provenant de Schlackenwald en Bohême. Elle leur donna au quintal 68 p. de chaux jaune identique à celle qu'ils avaient retirée du wolfram et 30 p. de *calce*.

L'acide tungstique qu'ils obtenaient par leur procédé était jaune et insoluble, et non blanc et soluble comme celui de Scheele. Sa densité était, en outre, près de deux fois plus grande. Ils étudièrent alors la poudre blanche que Scheele avait appelée acide tungstique et ils

constatèrent que cette poudre soluble était une combinaison d'acide tungstique avec l'alcali, mélangée d'acide nitrique. Les frères d'Elhuyar montrèrent très nettement que l'acide tungstique pur était jaune et insoluble dans l'eau et, en le réduisant par le charbon, ils préparèrent le métal.

Les savants espagnols appelèrent *wolfram* le métal ainsi isolé et Berzélius, qui confirma leurs recherches, désigna par la lettre W le métal, quand il créa son système de symboles, tout en continuant à appeler indifféremment tungstène ou wolfram, l'élément lui-même.

Bien des hypothèses ont été faites sur l'étymologie du mot Wolfram.

Si nous laissons de côté les explications trop ingénieuses que j'ai [1] exposées ailleurs pour remarquer que de tout temps le wolfram a été regardé comme un minerai réfractaire et vorace, qu'il a fait le désespoir de tous les métallurgistes, parce qu'il se réduisait en formant avec le fer ou l'étain des alliages très difficilement fusibles et si, d'autre part, nous songeons à la vieille expression transmise à travers les siècles et qui a cours de nos jours encore chez tous les métallurgistes : faire un loup, trouver un loup, quand au sein d'une masse métallique se trouve une substance dure, infusible, nous pouvons y voir, à ce qu'il nous semble, sans grand effort d'érudition, l'origine du mot *wolfram*.

(6) Diffusion. — Dès l'origine, le wolfram, la tungstène (scheelite) avaient été signalés un peu partout à Eybenstock, Altenberg, Marienberg en Saxe, Bipsberg, Beccarn et Thalaig en Suède, à Sanberg près d'Ehrenfriederstoff, Schlackenwald en Bohême, en Cor-

nouailles, dans les Vosges, dans l'île des Ours en Russie. Mais, malgré tout, ces minerais trouvés partout étaient considérés comme très rares et, de nos jours encore, on regarde le tungstène comme un métal rare. Aussi la note publiée en 1786 dans l'Encyclopédie méthodique rédigée par Morveau pour la chimie et par Duhamel pour la métallurgie serait-elle d'actualité :

Quelques naturalistes qui ont voyagé en Allemagne m'ont assuré qu'on y rencontrait assez communément le wolfram et que si l'on n'avait pas pris jusqu'à présent la peine de le ramasser, c'est parce qu'on ne lui connaissait aucune valeur; mais ce n'est pas seulement sur ce rapport que les Chymistes peuvent fonder l'espérance d'avoir bientôt cette mine en abondance pour multiplier les essais. Je reçois à l'instant le cahier des annales de M. Crell pour le mois de juin de 1785 et j'y trouve une lettre de M. Raspe de la province de Cornouailles, qui annonce la découverte de deux mines de tungstène dont on peut tirer plusieurs milliers de tonneaux, chacun du poids de 20 quintaux. Cette mine se présente sous deux formes différentes : l'une est un filon très pesant, l'autre a une apparence de mine de fer ochreuse; mais toutes les deux donnent le tiers ou même la moitié de leur poids de poudre jaune; cette poudre devient bleue par la digestion avec la dissolution muriatique d'étain, elle devient blanche avec l'alkali volatil, etc. Ainsi, les expériences de M. Raspe confirment encore pour les faits principaux celles de MM. Scheele, Bergmann et d'Elhuyar. Quoique ce savant parle de ces mines comme étant très difficiles à fondre et à réduire, il paraît néanmoins qu'il est parvenu à en retirer le régule dans la proportion de 37.3 par quintal de la première et de 36.5 pour la seconde; il ajoute que ce *régule ne tient que très peu de fer, qu'il entame le verre comme l'acier le mieux trempé* et qu'il pourrait peut-être servir dans quelques fabriques à *durcir des ouvrages de fer et d'acier*.

En 1805, Vauquelin et Hecht[1] signalent l'existence

d'une nouvelle espèce de minerai. Dans un échantillon provenant de la Haute-Vienne qui leur avait été envoyé par Alluau, ils trouvèrent une proportion de manganèse de beaucoup supérieure à celle indiquée pour le wolfram ordinaire. En réalité, le minerai était intermédiaire entre le *wolfram* contenant très peu de manganèse et la *hübnerite* qui ne renferme que du manganèse et une proportion de fer très faible. Vauquelin et Hecht, en analysant ce minerai, signalèrent, en outre, deux faits très intéressants : la volatilité de l'acide tungstique sous l'action d'une très haute température et l'existence du fer au maximum d'oxydation dans le wolfram. Cette dernière observation a été faite à nouveau par le comte Schaffgotsch, à qui Berzélius en attribue la découverte, et confirmée par Wœhler[1]. C'est à Ebelmen[1] que l'on doit d'avoir établi quelle était la cause de l'erreur commise par ses devanciers, en faisant voir que le wolfram était un tungstate double de fer et de manganèse et qu'il se produisait une réduction de l'acide tungstique par les sels ferreux et manganeux. Dans une communication récente, j'ai[2] confirmé les conclusions d'Ebelmen.

En 1844, Domeyko publia l'analyse d'un tungstate de chaux et cuivre trouvé dans la mine de cuivre de Llammo à Coquimbo. On signale ensuite la présence du tungstène à côté d'un grand nombre de minéraux d'étain et la découverte d'un grand nombre de gisements de wolfram en Portugal a permis de satisfaire aux besoins industriels.

(7) **Métal.** — Les frères d'Elhuyar ont préparé les premiers le tungstène métallique en soumettant l'oxyde

humecté d'huile à une chaleur intense dans un creuset brasqué. Au bout de deux heures, ils obtinrent 2 kg. 6 de métal légèrement agglutiné et formé de globules, dont quelques-uns avaient la grosseur d'une tête d'épingle. Ils préparèrent avec ce métal de nombreux alliages.

Les recherches postérieures ont marqué un recul. Pearson et Klaproth essayent en vain de réduire l'acide tungstique par le charbon. Vauquelin et Hecht à Paris, Allen et Aiken à Londres sont plus heureux en réduisant l'acide tungstique ou le tungstate d'ammoniaque ; mais le métal qu'ils obtiennent est très dur, cassant et ne s'allie que très mal.

Le tungstène a été préparé ensuite par plusieurs procédés qui peuvent se résumer ainsi :

1° Réduction de l'acide tungstique par l'hydrogène ou par le charbon. — La réduction par le charbon doit être faite à haute température au rouge vif. Avec l'hydrogène, il n'est pas nécessaire de chauffer aussi haut ; le métal obtenu est plus pur.

A la température du four électrique, la réduction de l'acide tungstique par le charbon est très facile, mais le produit obtenu n'est pas pur ; il renferme du carbone en plus ou moins grande quantité.

2° Réduction de l'acide tungstique par un métal. — L'emploi de l'aluminium en poudre ne convient pas. M. Stavenhagen[1] a montré qu'il était nécessaire de se servir d'aluminium en fils et le tungstène obtenu renferme des alliages d'aluminium. M. Delépine[1] a indiqué un excellent procédé de réduction par le zinc au rouge. Le métal obtenu après traitement par l'acide

chlorhydrique, puis par la potasse et réduction par l'hydrogène, est très pur.

3° Réduction des chlorures. — En traitant les chlorures de tungstène par le sodium, M. Riche [1] a obtenu une poudre brune, d'où on ne peut éliminer que très difficilement les impuretés. Wœhler et Uslar [1] ont préparé le tungstène métallique à l'état d'enduit brillant sur un tube de verre chauffé aussi fortement que possible, dans lequel circulait un mélange de vapeurs de chlorures de tungstène et d'hydrogène.

4° Décomposition par la chaleur de composés du tungstène. — En chauffant au rouge vif à l'abri de l'oxygène de l'amidoazoture de tungstène, Wœhler aurait préparé du tungstène pur. M. Roscoe [1] aurait aussi réussi à décomposer le tétrachlorure.

5° Electrolyse des tungstates. — Zettnow [1] a pu électrolyser du tungstate de sodium fondu et le tungstène s'est déposé à l'état de poudre noire amorphe, en même temps que se formaient des tungstates doubles de tungstène et de sodium. Tout dernièrement, M. Hallopeau [1] a obtenu du tungstène cristallisé par l'électrolyse du paratungstate de lithium maintenu en fusion dans un creuset de porcelaine. L'intensité du courant varie de 2,6 à 3 ampères ; la tension est de 25 volts, les électrodes sont en platine.

6° Distillation de l'amalgame. — M. Férée [1] en électrolysant des solutions acides de chlorure de tungstène, avec une cathode en mercure, a réussi à obtenir, mais en très petite quantité, deux amalgames de tungstène qui, distillés dans le vide, ont fourni du tungstène en poudre très attaquable et pyrophorique.

7° Réduction du wolfram par le chalumeau oxhydrique

— Dans une lettre de M. Edouard Daniel Clarke[1], professeur de minéralogie à l'Université de Cambridge, au rédacteur du *Journal de l'Institution royale*, sont décrites quelques expériences faites au moyen du chalumeau de M. Neuman. Cette lettre, traduite dans les *Annales de chimie et de physique*, semble avoir été complètement oubliée; nous aurons souvent l'occasion d'y revenir. Voici en quels termes l'auteur décrit la réduction du wolfram :

Wolfram. Cette substance fut promptement fondue et non moins rapidement réduite à l'état métallique. La fusion donna d'abord une scorie noire qui, par la continuation de la chaleur, fut tenue en ébullition sur le carbone pendant trois minutes; on eut ensuite un culot métallique qui, à l'examen, avait l'apparence du fer magnétique de Laponie quoiqu'il ne *fût pas pourtant doué de magnétisme*. Ce culot résista très bien à l'action d'une lime fine et il présenta une surface métallique d'un éclat très vif.

(8) Propriétés physiques. — Les propriétés physiques du tungstène varient beaucoup suivant son mode de préparation. Tantôt il se présente sous forme de poudre amorphe, gris-noirâtre et pyrophorique (Férée), gris d'acier (Roscoe), brune (Riche), noire (Zettnow), brillante (Wœhler); tantôt sous la forme de globules à aspect métallique (d'Elhuyar) ou de masses dures irrégulières semées de cavités (Moissan) ou de paillettes cristallines (Hallopeau).

Sa densité est fort élevée et très variable.

17.6		(d'Elhuyar).	17.5	(21°)	(Uslar).
17.6		(Bucholz).	18.26	(21°)	(Wœhler).
17.4		(Allen et Aiken).	18.44	(17°)	(Zettnow).
17.1	(17°3)	(Bernouilli).	18.67		(Delépine).
17.2	(17°5)	(Zettnow).	18.64		(Smith).
17.2		(Riche).	18.7		(Moissan).
16.54		(Uslar).	18.68		(Hallopeau).

Les poudres de tungstène obtenues en réduisant par le charbon de l'acide tungstique provenant de la calcination de tungstate d'ammoniaque, ou même en réduisant directement un tungstate d'ammoniaque, renferment toujours des azotures, ainsi que je l'ai souvent constaté. Il en est de même des poudres obtenues par la calcination des azotures ou par d'autres procédés de réduction. La densité du tungstène pur et chauffé à très haute température est supérieure à 18.6 et voisine de 18.68.

Le tungstène est très réfractaire. Despretz[1] a réussi à le fondre en petite quantité dans l'arc électrique fourni par 600 éléments Bunsen, en opérant dans une atmosphère d'azote. La masse présentait dans ses fractures l'éclat de l'acier; elle était assez dure pour rayer le corindon. M. Riche, en répétant à l'air une expérience analogue, a brûlé une partie du métal. Le point de fusion du tungstène pur paraît être situé au-dessus de 3000°. D'après MM. Waidner et Burgess[1], elle serait de 3080°.

M. Riche a essayé de l'agglomérer par compression comme on le fait pour le platine; mais l'opération est difficile, parce que si l'on chauffe, le tungstène s'oxyde et, si l'on comprime trop fortement, le métal se brise.

Les propriétés du tungstène observées par M. Moissan[1] diffèrent sur ce dernier point. D'après lui, le tungstène, quand il est à l'état poreux, possède, comme le fer, la propriété de se souder à lui-même par le martelage, bien avant son point de fusion. Il se laisse limer avec facilité et ne raye pas le verre quand il est pur.

La chaleur spécifique du tungstène est de 0,3342

(Regnault), 0,338 (Smith), 0,035 à 93°, 0.336 à 258, et de 0,0375 à 423 (Defacqz et Guichard.)

Le tungstène pur n'est pas magnétique.

(9) Propriétés chimiques. — Le tungstène par ses propriétés chimiques se rattache au chrome et au molybdène. Le tungstène, préparé même à très haute température, est attaqué à froid par le fluor, à 250° par le chlore, à température plus élevée par le brome, au rouge cerise par l'iode. Il brûle dans l'oxygène au rouge et ne paraît pas attaqué par le soufre. Le carbone se dissout très facilement dans le métal chauffé au four électrique, ainsi que le silicium et le bore. On connaît les deux carbures CW^2 et CW tous très durs et plus attaquables que le métal, deux siliciures Si^3W^2 et SiW et un borure B^2W, très durs, moins denses et moins réfractaires que les carbures.

Les acides fluorhydrique, sulfurique et chlorhydrique ne l'attaquent que très difficilement. Au contraire, l'acide azotique et l'eau régale le transforment rapidement en acide tungstique s'il est à l'état de poudre fine. Tous les composés oxydants attaquent avec énergie le tungstène pulvérisé.

Le chlore forme avec le tungstène de nombreux composés, qui se préparent tous à l'aide de l'hexachlorure WCl^6. Ce sont :

WCl^2 : solide gris, non volatil, altérable à l'air, se dissout lentement dans l'eau avec une coloration brune; s'obtient en réduisant l'hexachlorure par l'hydrogène ou en décomposant par la chaleur le tétrachlorure dans une atmosphère d'acide carbonique.

WCl^4 : masse cristalline, très légère, d'un brun gris,

infusible, non volatile, hygroscopique, se dissout dans l'eau en formant un dépôt d'oxyde brun et une solution vert brunâtre — se prépare difficilement par l'action de l'hydrogène sur l'hexachlorure.

WCl^5 : longues aiguilles noires et brillantes. Vapeurs jaune verdâtre : fond à 244° environ, se solidifie à 240°, bout à 275°6 ; — hygroscopique, se dissout dans l'eau ; est le premier produit fourni par l'action de l'hydrogène sur l'hexachlorure.

WCl^6 : cristaux noir violacé, inaltérables à l'air quand ils ne renferment pas d'oxychlorures ; très solubles dans le sulfure de carbone anhydre : fond à 275°, se solidifie à 270°, bout à 346°7. Son point de fusion change quand il renferme un chlorure inférieur. — Ce composé s'obtient par l'action du chlore bien sec sur le métal sec.

$WO^2 Cl^2$: tables quadratiques transparentes jaune citron, sublimables. Stable à l'air humide : prend naissance par l'action du chlore sur le bioxyde de tungstène, sur l'anhydride tungstique.

$WOCl^4$: magnifiques aiguilles rouges rubis transparentes, se sublime dans l'oxygène, fond à 110°4, se solidifie à 206°7, bout à 227°5 — se prépare par l'action du chlore sec sur un mélange d'anhydride tungstique et de charbon.

Avec l'oxygène, le tungstène forme plusieurs oxydes.

WO^2 : oxyde brun ou rouge qui se prépare par voie sèche en réduisant l'anhydride tungstique ou le paratungstate de lithium par l'hydrogène ; stable à l'air quand il a été refroidi lentement dans l'hydrogène, très oxydable, brûle comme de l'amadou à l'air en se transformant en anhydride tungstique ; par voie humide, il

se dépose sous forme de paillettes rouge de cuivre quand on réduit par le zinc la solution chlorhydrique d'un tungstate. Sous cette forme, il est très oxydable.

W^2O^5 : cet oxyde bleu apparaît d'abord dans la réduction par le zinc et c'est là une des réactions les plus nettes pour le tungstène. On le prépare encore par voie humide en décomposant par l'eau le pentachlorure. Par voie sèche, il prend naissance en réduisant au-dessous de 300° l'anhydride tungstique, en calcinant le tungstate d'ammonium, en vase clos, en électrolysant le tungstate de sodium fondu ou après ébullition avec l'acide chlorhydrique. Au chalumeau il se produit en flamme réductrice et en présence de charbon.

WO^3 : anhydride tungstique jaune, insoluble dans l'eau, produit ultime de la calcination prolongée à l'air ou dans l'oxygène à l'abri des poussières organiques du métal, des oxydes précédents et des tungstates à base volatile. Il est orangé à chaud, jaune à froid. Une teinte verte indique un commencement de réduction; on le peroxyde par quelques gouttes d'acide nitrique. Il se volatilise à très haute température (Vauquelin). Avant calcination, il se dissout très facilement dans l'ammoniaque.

Cet anhydride fournit des sels neutres et des sels acides. Les premiers sont insolubles, à l'exception des tungstates alcalins et du tungstate de magnésium. Les sels acides sont les paratungstates $5\ M^2O.\ 12\ WO^3 + H^2O$ et les métatungstates $M^2O\ 4\ WO^3$. Les sels neutres ont pour formule WO^4M^2.

Les paratungstates sont peu solubles; les métatungstates sont au contraire très solubles, à l'exception de ceux de mercure (au minimum) ou de plomb. Ces tung-

states sont décomposés par les acides minéraux en excès, sauf quand la solution renferme de l'acide phosphorique. Cet acide possède la propriété de transformer les sels en métatungstates et se combine à l'acide tungstique pour donner des phosphotungstates. Les tungstates acides, traités par les réducteurs, fournissent des composés inattaquables, aux couleurs éclatantes appelés *bronzes de tungstène*.

Le tungstène fournit deux sulfures : l'un WS^2, bisulfure obtenu par voie sèche, en fondant par exemple du carbonate de sodium, du soufre et de l'anhydride tungstique ; l'autre WS^3, trisulfure, facile à obtenir par voie humide, en décomposant par un acide la solution d'un sulfotungstate. Le premier est rigoureusement insoluble dans l'eau ; le second l'est dans l'eau acidulée.

Alliages. — Les frères d'Elhuyar ont préparé un grand nombre d'alliages, mais leurs résultats n'ont pas été tous confirmés. Ils chauffaient 50 grains d'acide tungstique avec 100 grains (0 gr. 05311) d'un autre métal dans un creuset brasqué avec une quantité convenable de charbon. Ils ont obtenu les résultats suivants :

— Avec l'antimoine, un bouton métallique d'un brun foncé qui pesait 108 grains

— Avec le plomb, un bouton d'un gris foncé, peu éclatant, spongieux, ductile, qui néanmoins se divisait en lames par le marteau.

— Avec l'or, un alliage jaune qui n'était pas entièrement fondu et qui pesait 139 grains.

— Avec le cuivre, un culot d'un brun rougeâtre spongieux et ductile qui pesait 133 grains.

— Avec le manganèse, un alliage d'un brun bleuâtre, d'un aspect terreux, qui pesait 107 grains.

— Avec le platine, un alliage friable dans lequel on remarquait les grains de platine qui étaient plus blancs qu'à l'ordinaire.

— Avec le fer, un culot parfait dont la cassure était compacte d'un brun blanchâtre, il pesait 137 grains.

— Avec l'argent, un bouton spongieux d'un brun pâle, un peu ductile sous le marteau, il pesait 142 grains.

— Avec le bismuth, un culot très dur, cassant, qui par endroits était métallique et dans d'autres terreux, il pesait 138 grains.

D'après Berthier[1], on n'obtient pas d'alliage de plomb et de tungstène en fondant les deux métaux ensemble, mais une masse hétérogène. On réussit mieux en réduisant par le charbon un mélange des deux oxydes dans les rapports PbW et PbW^2; en chauffant au rouge vif, le plomb est volatilisé. Ces alliages sont caverneux; ils peuvent s'agglomérer sous le marteau et se réduire en feuilles minces sous le laminoir.

Le zinc ne s'allie pas au tungstène, ni l'étain ni le cuivre. Les travaux du capitaine Caron[2] ont confirmé les travaux de Berthier sur ces deux points et montré que l'addition du wolfram au bronze le rendait simplement plus dur.

Les métaux auxquels le tungstène s'allie réellement sont le fer, le nickel et l'aluminium. On a pu préparer directement ou retirer des alliages obtenus par l'industrie, des aciers ou des fontes, les composés définis suivants : Fe^3W (acier au tungstène attaqué par ClH), FeW^2 (préparé au four électrique), FeW^3C^2 (four électrique), Fe^2CWC (aciers carburés à 2 p. 100 C) $2\,Fe^8C.3\,W^2C$ (four électrique).

AlW^2, Al^3W (aluminothermie, difficilement attaqué par l'eau régale) : Al^4W (fusion au rouge d'un

mélange de WO^3, NaCl, KCl, Al et cryolithe, ou aluminothermie) facilement attaqué par les acides.

Poids atomique. — Le poids atomique du tungstène a été déterminé le plus souvent par la réduction de l'anhydride tungstique par l'hydrogène. La commission internationale des poids atomiques a adopté la valeur 184.

MINÉRAUX — GISEMENTS — MINES

(10) **Minéraux.** — Les minéraux du tungstène sont peu nombreux ; ils sont constitués par l'acide tungstique et ses sels de calcium, de fer, de manganèse et de cuivre.

Wolframine (Wolframocre). Acide tungstique anhydre. Matière terreuse jaune ou verdâtre sur le wolfram. Hydraté (avec un peu d'acide tantalique) sur la scheelite.

Saint-Léonard, Meymac.

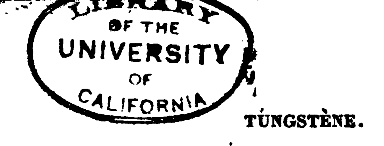
Wolfram. Tungstate de fer et de manganèse. Noir ou brun. Facilement clivable. Poussière rouge. P. S. = 7.1-7.6 — D = 5 à 5.5; associé au quartz hyalin, accompagne les minerais d'étain

Saint-Léonard. Schlackenwald-Zinnwald. Freyberg, etc.

Hübnérite. — Tungstate de manganèse. Cristaux bruns. P.S. = 7.1. — Boulder, Nevada (États-Unis).

Scheelite. Tungstate de calcium. Octaèdres quadratiques blancs gris ou jaunâtres, éclat adamantin. — P.S. = 5.9 à 6.07. — D = 4.5 à 5 — Framont, Australie.

CORPS DOSÉS	WOLFRAM						SCHEELITE					
	ZINNWALD (Bernouilli)	ZINNWALD (Ebelmen)	CHANTELOUBE (Schaffgotsch)	CHANTELOUBE (Kerndt)	MEYMAC (CARNOT)	HUBNÉRITE NÉVADA	FRAMONT (Delesse)	Westmannland (Berzélius)	CORNWALL (Klaproth)	MEYMAC (CARNOT)	STOLZITE ZIANWALD (Kerndt)	CUPROSCHEELITE LA PAZ (Whitney)
Acide tungstique	76.20	75.99	76.00	75.83	74.75	76.4	80.35	80.41	75.25	74.50	51.736	79.69
Protoxyde de fer	5.60	9.62	18.33	19.32	16.17	»	»	»	1.25	1.05		0.31
Protoxyde de									»		0.471	
manganèse .	17.94	13.96	5.67	4.84	6.40	23.4	»	»	0.75	0.30		»
Chaux	»	0.48	»	»	0.40	»	19.40	19.40	18.7	18.70	1.397	10.95
Oxyde de plomb	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	45.993	»
Oxyde de cuivre	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	6.77
Eau	»	»	»	»		»	»	»	»	»	»	1.40
Acide tantalique					0.95					»		
Magnésie . . .					0.17					»		
Quartz					1.12				1.50	5.20		



Stolzite (Scheelitine). Tungstate de plomb. — Octaèdres quadratiques. Eclat résineux. — P.S. = 7.87 à 8.1 — D = 3 Zinnwald (Bohême).

Cupro-scheelite. Tungstate de calcium et de cuivre. Grains cristallisés vert foncé. — Californie, Chili.

Tous ces minerais sont attaqués par NO^3H ou l'eau régale et se recouvrent d'une couche jaune d'acide tungstique.

Le plus répandu de tous les minerais de tungstène est le wolfram. Il constitue des gisements exploitables et, en général, associés avec l'étain.

(11) Gisements et mines. — En France, deux mines sont exploitées : celle de *Puy-les-Vignes*, commune de *Saint-Léonard*, dans la Haute-Vienne, et celle de *Montbelleux*, dans l'Ille-et-Vilaine.

La première fut découverte par Alluau en 1795. En 1809, on fit quelques recherches sous la direction de l'administration des mines. Il est curieux de voir que, dans cette mine, le wolfram n'est pas associé avec l'étain, mais se trouve avec du mispickel. Le filon est encaissé dans des pyrites aurifères. Le filon quartzeux est fort irrégulièrement minéralisé, sa direction générale est N.-E. et il se trouve intercalé dans le granit. En 1862, le propriétaire de la mine, M. Dubreuil, l'exploita assez régulièrement. Le minerai, séparé de la gangue, était pulvérisé et grillé dans des fours à réverbère pour enlever la plus grande partie du soufre et de l'arsenic ; il était livré au commerce au prix de 2 fr. 60 le kilogramme. Plus tard, il fut réduit près de la mine à l'aide du charbon et vendu sous le nom de

wolfram réduit. Sous cette forme, il valait 4 fr. 50 le kilogramme; en 1864, le prix s'abaissa à 3 fr. 75. Abandonnée pendant vingt ans, cette mine fut exploitée à nouveau en 1884 et on en tira alors 13 tonnes de wolfram valant 1 162 francs sur le carreau de la mine. La production s'abaissa l'année suivante à 10 tonnes estimées à 1 200 francs. Ces minerais furent expédiés dans le Hanovre à l'usine Biermann. Délaissée encore, cette mine vient d'être rachetée par M. Girod, et aménagée pour produire jusqu'à 25 tonnes par mois. Une grande partie du minerai est recueillie en surface dans la roche décomposée par un simple lavage. Le minerai titrerait jusqu'à 76 p. 100 d'acide tungstique ; il serait le plus riche que l'on connaisse.

La mine de *Montbelleux*, située à près de 7 kilomètres de Fougères, dans le département d'Ille-et-Vilaine, a été découverte en 1903. Elle est située sur une colline de 168 mètres de haut et constituée par un filon quartzeux divisé en 2 ou 3 branches qui sont minéralisées en wolfram. Leur direction générale est N.-N.-E. et leur puissance de 35 centimètres environ. Ce filon recouvre des schistes précambriens. Quatre filons ont été reconnus; les deux premiers, appelés Fernand et Alice, sont exploités; les deux autres, n° 3 et n° 4, n'ont pas encore été découverts. Deux puits déjà creusés, puits Villeray et Collet, permettent d'extraire le minerai. Le wolfram dans le premier filon est accompagné de bismuth et de molybdène; dans le second, on rencontre de la chalcopyrite et de la covelline. Enfin, du mispickel aurifère analogue à celui de la Lucette (Mayenne) existe à côté du filon.

D'autres gisements de wolfram existent en France : à *Mondelisse*, près de Saint-Léonard ; à *Nepoulas*, près de Chanteloube ; à *Vaulry* et à *Cieux*, dans le département de la Haute-Vienne. On rencontre le wolfram dans la Corrèze, à *Meymac*, où se trouve une mine longtemps exploitée pour bismuth. Dans la Creuse, Mallard a signalé le wolfram à *Bourganeuf*; près de là, à *Montebras*, se trouve du wolfram où le capitaine Caron[1] a découvert du colombium et du tantale. En Auvergne, et en Bretagne, on a rencontré en maints endroits du wolfram.

Dans nos colonies, les gisements de wolfram les plus importants se trouvent au Tonkin dans le deuxième territoire militaire, dont le siège administratif est situé à Cao-Bang. Ce sont des gîtes alluvionnaires.

La mine d'étain de Tinh-Tuc, qui est située dans la commune de Vu-Nong, canton de Kin-Hoo, secteur de Nguyen Binh, renferme un filon de wolfram assez important dans le périmètre Saint-Alexandre. La concession est de 160 hectares et on en a déjà extrait 30 tonnes d'étain avec une certaine quantité de wolfram. Dans la même région se trouvent les mines de *Nam Kep* et de *Beausite*, d'où on a retiré déjà une certaine quantité de wolfram.

La région où se rencontrent ces mines est assez montagneuse; elle se trouve à la ligne de faîte qui sépare le bassin du Fleuve Rouge du bassin du Si Kiang et du fleuve qui arrive à Canton. Aussi, la température très chaude l'été devient-elle agréable en hiver. La main d'œuvre est assez facile à recruter.

En Cornouailles, le wolfram appelé autrefois *cal*, *callen*

et *mock lead* (faux plomb) se trouve dans tous les gisements d'étain. Aussi exploite-t-on pour wolfram les déblais de vieilles mines d'étain. En 1881, on a retiré 55 tonnes et, en 1888, 61 tonnes de wolfram de la mine d'*East-Polé* (district de Redruth). Dans la même région, sont les gisements de *Truro*, *Saint-Austell*, *Tavistock* et *Drakenvalls*. En Ecosse, on a signalé le wolfram à *Rona*. En 1904, la production totale de l'Angleterre en wolfram a été de 160 tonnes et de 170 en 1905.

Dans la Saxe, on a exploité aussi les anciennes haldes de la mine de *Zinnwald* pour l'usine Roswein. Les anciens gisements de *Geyer*, *Altenberg*, *Graupen* qui ont fourni les premiers échantillons de wolfram se trouvent dans ce royaume. Près de là, en Bohême, le gisement de *Schlackenwald* est connu depuis longtemps.

La région du nord du Portugal, provinces de Minho, Tras os Montes et Beïra, est extrêmement riche en gisements de wolfram et possède les plus importants gisements connus. Ceux-ci se trouvent dans un rectangle de 200 kilomètres de long sur 100 kilomètres de large, orienté N.-O.-S.-E., qui commence au nord dans la province Tras os Montes pour se terminer au sud vers Castello Branco sur la rive droite du Tage, après avoir traversé obliquement les districts de Villa Real de Vizea, de Guarda et de Castello Branco au milieu de granits et de schistes anciens.

D'après la loi portugaise du 5 juillet 1894 sur les mines, les concessions sont délivrées sous forme de cercles de 510 mètres de rayon, dont le centre est

indiqué. Il est nécessaire de demander l'espace intermédiaire entre les cercles.

Près de la station de Guarda, existe une concession appartenant à M. Girod, où le minerai se trouve disséminé dans des filons de quartz dirigés E.-O.

Au Nord-Est de cette concession, à 10 kilomètres, on rencontre les concessions de Pinhel, situées de chaque côté de la route qui réunit Guarda à Pinhel, à hauteur des villages de Gouveïas, Coddecero et Carvalhal.

Plus au Nord, près du village de Coelhoso, on a reconnu des filons de wolfram. A l'Est de la frontière espagnole et non loin de la station de Freixo, au bord du Douro, se trouve la concession de Louza où on a reconnu deux filons: l'un N.-E. et S.-O. dans les schistes, l'autre E.-O. dans les granits.

La mine la plus productive actuellement est celle de *Panasqueira*, dans la province de Beïra, dont on extrait 25 tonnes par mois. Elle appartient à la maison Blackwell et est exploitée depuis 10 ans. Le gisement a une épaisseur variant de 0 m 5 à 0 m 6. A côté, se trouve le gisement de *Cabeco Piao*, où l'on a reconnu l'existence de 6000 mètres carrés de quartz renfermant 25 kilog. de concentrés au mètre carré. La mine de *Bouralha*, où l'on installe une laverie, pourra produire plus encore, de 40 à 50 tonnes par mois. La mine de *Braga* est en pleine exploitation et à côté se développent d'autres concessions comme celle de *Pinhel* et surtout de *Guarda*, où le minerai se trouve disséminé dans des filons de quartz dirigés E.-O. Cette région du Portugal pourrait produire 2000 tonnes de wolfram par an.

L'Espagne, elle aussi, est très riche en gisements de wolfram; mais plus encore que dans le minerai du

Portugal, on y rencontre l'étain. A *Barueco Pardo*, province de Salamanque, un gisement de wolfram a été découvert récemment. En 1904, l'Espagne aurait exporté 60 tonnes et, en 1905, 375.

Dans l'Amérique du Nord, le wolfram a été exploité dans le Colorado. Deux mines situées dans les districts de *Boulder* et de *San Juan* commencent à fournir des quantités très importantes de minerai. A *San Juan*, le wolfram est associé avec de la fluorine et des sulfurés ; à *Boulder*, le wolfram et la hübnérite sont associés au quartz ou forment des filons dans les granits, les gneiss et les porphyres. Le wolfram se trouve à *Nederland* et la hübnérite à *Ward*.

La mine de *Boulder*, peu étendue et où chaque petit propriétaire traite le minerai pour son compte, a produit 400 tonnes de concentré (60 p. 100 d'acide tungstique) en 1904, ce qui correspond aux 4/5 de la production totale des Etats-Unis ; en 1905, 721 tonnes, et en 1906, 820 tonnes d'acide tungstique ; on espère atteindre 1 200 tonnes en 1907. Les principales sociétés sont la Wolf Tongue mining C°, la Stein Bœricke C°, la Boulder County C°. Une compagnie allemande vient de racheter la concession du Rogers Patent pour exploiter le wolfram.

Aux États-Unis, le wolfram a été encore trouvé et exploité à *Omaha* (Nebraska), *Patterson Creek* (Idaho), *Long-Hill* (Connecticut). Il a été signalé dans les États de Montana, du Nouveau-Mexique, d'Orégon, du Sud-Dakota et de Washington (*Loomis*). La hübnérite signalée dans l'Arizona a été exploitée à *Oscéola* (Nevada). Cette dernière mine, découverte en 1896, aurait produit 45 tonnes d'hubnérite en 1900.

D'après M. Van Wagenen [1], la production aux États-Unis aurait été de :

ANNÉES.	RÉGIONS.	TONNES de concentrés.	TENEUR moyenne en WO^3.	VALEUR par (unité).
1898	États-Unis.	71.5	60 p. 100	10 à 30 fr.
1899	—	182.8	—	7 fr.50 à 17 fr. 50
1900	—	239.4	—	10 à 17 fr. 50
	San Juan.	4.5	70 p. 100	
	Boulder.	36.2	63 p. 100	
1901	États-Unis.	195.0	60 p. 100	11 fr. 25 à 15 fr.
	Colorado.	58.9	—	15 fr.
1902	États-Unis.	240.0	—	
1903	—	264.8	—	25 fr. à 35 fr.
1904	—	540.1	—	
	Boulder.	400.0	—	

Les chiffres seraient, d'après l'U. S. G. S., pour 1903 292 tonnes valant 218,915 francs, et pour 1904, 740 valant 940,000 francs.

Au Pérou, dans une vieille mine exploitée autrefois pour l'or et située à 20 kilomètres de *Sirclay* (province d'Angaras), le wolfram se présente sous forme de lentilles atteignant parfois 1 m. 50 de largeur. Deux filons appelés *Rosario* et *Las Animas*, orientés suivant la verticale, sont minéralisés par de nombreuses petites veines. Le minerai est expédié en Angleterre.

En Bolivie, MM. de Montfort et Sénéchal de la Grange ont trouvé des gisements de wolfram au cours de leur longue exploration.

En République Argentine, le wolfram se trouve près de *Cordoba*.

Enfin, ce minerai a été signalé en Australie à *Sluisbcs Camp* et dans la plupart des gîtes d'étain découverts dans la Grande Cordillière de Victoria, dans la Nouvelle-Galles du Sud et dans le Queensland. Cette dernière région a toujours fourni la plus grande quantité du wolfram, 1 538 tonnes en 1906, valant 4 millions et correspondant à la moitié de la production mondiale.

En France, la scheelite a été trouvée à *Framont* (Vosges) et à *Meymac* (Corrèze), dans les colonies, en Calédonie; malheureusement les gîtes sont de peu d'importance. La scheelite forme quelques poches de minime volume intercalées dans de puissants filons de datholite, notamment dans la vallée de Méa près de Kouaoua. Des recherches nouvelles permettront de découvrir peut être de plus riches gisements, surtout en ce dernier lieu. Le tramway construit par la Société *Le Nickel* dans la vallée de Kouaoua en rendrait l'exploitation et l'exportation faciles, parce qu'il relie cette localité avec la baie de Koui, le mouillage le plus sûr de Calédonie.

En Angleterre, on en rencontre à *East Pole* (Cornouailles). En Saxe, dans les vieilles mines de *Marienberg*, *Altenberg*, en Bohême à *Ehrenfriedhof*, en Suède à *Bipsberg*. En Italie, M. Cossa a signalé sa présence à *Macchetto* et *Traverselle*.

En Nouvelle-Zélande, on la rencontre à *Otago*, à *Waipori*, à *Glenarchy* près du lac de *Wakatipu* et à *Nelson*.

Le plus grand producteur de scheelite est l'Australie, mais la production de cette région tend à diminuer depuis la découverte de nombreux gisements de wolfram. Du Queensland on a expédié, en 1903, 200 tonnes à

Hambourg, provenant de *Wolfram Camp* (Hodghiton Field).

(12) Traitement mécanique. — Les minerais de wolfram sont en général fort peu minéralisés ; la teneur en wolfram varie de 2 à 7 o/o. Elle atteint très rarement 10 à 12 o/o. Il faut par suite concentrer les minerais mécaniquement pour éviter des frais de transport onéreux et pour leur donner une valeur marchande. Le minerai doit contenir 60 o/o d'anhydride tungstique et ne renfermer que des quantités très faibles de phosphore et de soufre. Pour ces deux dernières impuretés, la tolérance est de

0.25 p. 100 phosphore.
0.01 p. 100 soufre.

Le wolfram doit être séparé de l'étain. On ne paraît pas se préoccuper de l'arsenic qui accompagne la plupart des minerais de wolfram et dont l'influence est néfaste.

On aura une idée de l'importance des traitements mécaniques subis par les minerais, si nous disons que la production des États-Unis de 1904, s'élevant à 740 tonnes de concentré, provenait du traitement de 10 975 tonnes de minerai brut. Il est donc nécessaire de trier 15 tonnes pour produire une tonne de concentré à 60 o/o.

L'enrichissement mécanique est obtenu au moyen de laveries et par l'emploi de séparateurs électro-magnétiques. Dans l'intervalle des traitements, le minerai est parfois soumis à des grillages pour le rendre magnétique et éliminer en partie le soufre et l'arsenic.

La grande densité du wolfram, 7.5, permet de le

séparer de sa gangue au moyen d'un courant d'eau. Le principe du traitement hydromécanique consiste à entraîner par de l'eau le wolfram et la gangue dans une suite de longs canaux à faible pente. L'eau entraîne les matières les plus légères et le wolfram reste.

Les séparateurs électro-magnétiques comportent des électro-aimants fixes ou mobiles. Ils peuvent être classés

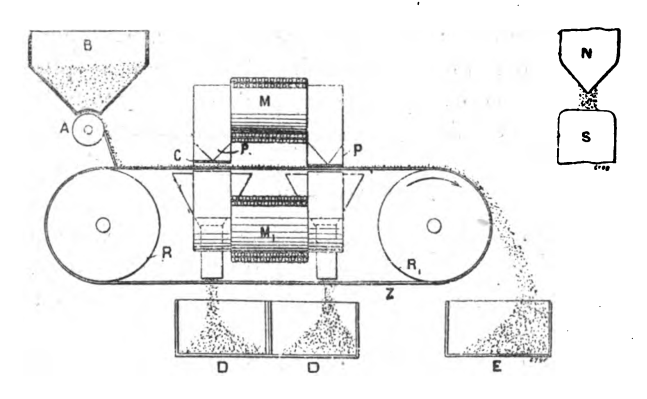


Fig. 9 (d'après M. Korda).

de la manière suivante, comme l'a indiqué M. Korda [1] :

1° Appareils dans lesquels le minerai magnétique est enlevé de la masse et transporté hors du champ au moyen de bandes ou d'autres organes de transport;

2° Appareils dans lesquels l'attraction magnétique ne produit qu'une déviation de la trajectoire de chute libre dans les particules magnétisées.

On peut d'ailleurs combiner ces deux effets. Quand les minerais sont fortement magnétiques, l'action est

intermittente; elle est continue dans le cas contraire.

Les appareils Rowand et Wetheril sont ceux qui ont été employés pour le traitement des minerais de wolfram (fig. 9 et 10).

Dans l'appareil Rowand, les électro-aimants supérieurs PP ont leurs pôles terminés en pointe, alors

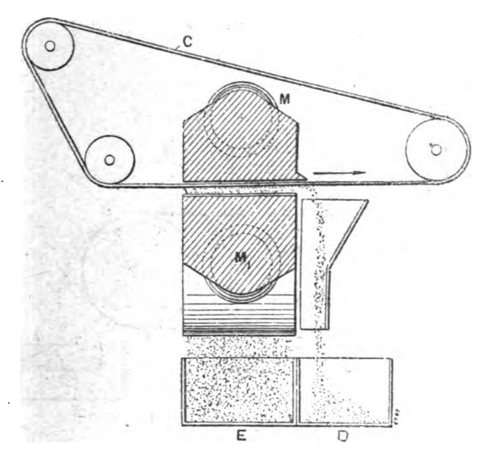


Fig. 10 (d'après M. Korda).

que les pôles des électro-aimants inférieurs sont élargis (fig. 9). Les pointes des électro supérieurs sont enveloppées de sabots en bronze, en sorte que l'aspect extérieur des divers pôles est le même. Dans l'entrefer, passe une courroie mue par les poulies R R, qui transporte le minerai provenant de la trémie B. Les parties magnétiques sont soulevées et viennent se coller contre des bandes plus étroites B, qui circulent sous les pôles perpendiculairement à la première

bande (fig. 11). Elles entraînent les parties magnétiques qui tombent en D. Les électro-aimants, au nombre de deux ou trois, peuvent être excités chacun différemment de manière à enlever toutes les parties magnétiques. Cette machine, et celles fondées sur le même principe (Knowles King), ne permettent de traiter que les minerais fortement magnétiques et finement broyés. Elles exigent un courant intense.

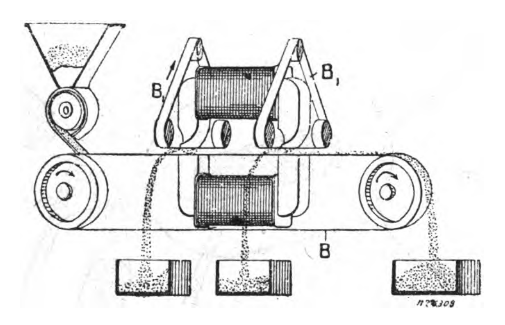


Fig. 11 (d'après M. Korda).

Les minerais peu magnétiques sont triés par déviation et la force magnétisante peut être moins énergique que celle exigée pour la séparation des minerais magnétiques. Avec la machine Wetheril, il n'est même pas nécessaire de broyer finement le minerai.

Cette machine (fig. 12) se compose de trois pôles, l'un *A* est double ; il est opposé aux deux autres pôles *B* et *B'*. La courroie *C*, qui transporte le minerai, contourne le pôle *A*. Les particules magnétiques sont attirées par *A* et s'écartent moins de la verticale dans leur chute.

Les parties non magnétiques, dont la trajectoire n'est pas influencée par l'aimant, retombent plus loin.

Dans d'autres machines, on adopte un dispositif inverse; mais le résultat obtenu est le même : modification de la trajectoire des particules magnétiques.

M. Korda cite, à titre d'exemple,

FIG. 12 (d'après M. Korda).

le triage d'un wolfram espagnol renfermant de l'étain. 10 tonnes environ de cassitérite renfermant 21.5 p. 100 d'anhydride tungstique ont été débarrassées d'abord de leur fer sur un appareil à produits fortement magné-

tiques. Le minerai a été ensuite traité par un appareil Wetheril excité par un courant de 10 ampères sous 50 volts, puis par un deuxième appareil fonctionnant avec 6 ampères sous 50 volts. Le résultat a été la division du minerai en trois portions.

Fer.			0.5 p. 100
Wolfram . .	0.8	Etain.	30.7 p. 100
	73.2	Acide tungstique.	
Cassitérite. .	70.5	Etain.	68.5 p. 100
	1.7	Acide tungstique.	

On a donc pu récupérer 97 p. 100 du wolfram et 98,5 de cassitérite dans un des minerais les plus difficiles à traiter.

Le prix de revient de la séparation électro-magnétique est de 100 francs environ par tonne de concentré.

A ces deux modes de traitement mécanique, s'ajoute le grillage qui, comme nous l'avons vu, présente le double avantage de débarrasser le minerai de son soufre et de son arsenic et de rendre le wolfram magnétique, ce qui facilite la séparation de la cassitérite.

On peut traiter de même la hübnérite.

Voici, d'après M. Van Wagenen [1], la méthode suivie à San Juan (Colorado). La hübnérite est séparée de sa gangue par lavage; pour cela, dans les petites usines disposées tout autour du champ d'exploitation, le minerai est tamisé, broyé et lavé. On le passe ensuite au séparateur électro-magnétique, puis on le grille et on le calcine.

Le soufre s'élimine d'autant mieux que le minerai a

été mieux broyé, ainsi que le montre le tableau suivant :

	GROS MORCEAUX		PETITS MORCEAUX	
	WO^3	S	WO^3	S
Concentrés de la mine	71.8	6.11	71.5	6.11
Après séparation électro. . . .	non dosé	0.60	non dosé.	0.60
Après grillage. .	»	0.175	»	0.08
Après calcination.	»	0.12	»	0.077

(13) Traitement chimique. — Quand le wolfram est fortement enrichi et parfaitement purifié, il peut être réduit directement au four électrique pour préparer des ferrotungstènes ou des ferromanganotungstènes. Mais dans bien des cas il est nécessaire d'en extraire l'acide tungstique, comme il arrive pour la scheelite. Les meilleurs procédés à employer dans ce but sont les suivants, en ce qui concerne le wolfram.

Méthodes de Berzélius. — 1° *Fusion avec les carbonates alcalins*. — Le wolfram pulvérisé, après avoir été mêlé avec deux fois son poids de carbonate de potasse ou avec son poids de carbonate et la moitié de son poids de nitre, est fondu dans un four à sole basique (dolomie ou magnésie agglomérée avec du goudron). Le produit de la fusion est concassé, puis traité par l'eau. On sépare par filtration le tungstate alcalin et les sels solubles qui l'accompagnent des oxydes métalliques insolubles et en particulier de l'étain.

Par addition d'acide chlorhydrique, on transforme le tungstate neutre en paratungstate peu soluble, qui cristallise par refroidissement. En solution, reste un peu de tungstène à l'état de silico et de phosphotungstates. Le partungstate peut être transformé à nouveau en tungstate neutre par addition d'alcali et décomposé par les acides.

Les silicotungstates et phosphotungstates peuvent être précipités par addition de chaux ou de chlorure de calcium, comme l'a proposé Scheibler[1], et le précipité traité par l'acide chlorhydrique comme la scheelite. C'est par un procédé semblable, dû à Oxland, que l'on séparait en Cornouailles le wolfram de l'étain et qu'on obtenait du tungstate de sodium.

2° *Formation de sulfotungstates.* — Berzélius transforme la solution de tungstate alcalin en sulfotungstate, à l'aide d'un courant d'hydrogène sulfuré. On est certain que la transformation est complète quand la dissolution a pris une couleur orange. La dissolution filtrée est décomposée par l'acide chlorhydrique en excès et chaud.

Il se dépose lentement du sulfure de tungstène brun, qu'on lave avec l'acide chlorhydrique et qu'on grille pour l'oxyder.

Par ce dernier procédé, on débarrasse bien l'acide tungstique de la silice et du phosphore.

Procédé de M. F. Jean. — Ce procédé est un perfectionnement de la méthode de Wœhler. Ce savant fondait le wolfram pendant une heure avec le double de son poids de chlorure de calcium; il obtenait ainsi de la scheelite et des chlorures solubles. M. F. Jean[1] arrive au même résultat en maintenant au rouge naissant pen-

dant une demi-heure dans un creuset ou dans un four à réverbère 30 o/o de carbonate de calcium avec 30 o/o de chlorure de sodium. Il se forme du chlorure de calcium qui réagit sur le wolfram comme dans la méthode de Wœhler. Cette manière de faire permet de séparer le wolfram de l'étain.

Enfin, on peut attaquer le wolfram par le bisulfate. L'attaque est longue et pénible ; mais elle présente l'avantage de fournir un acide tungstique exempt de silice et d'utiliser un produit sans valeur, le bisulfate de sodium. L'acide tungstique obtenu contient toujours du fer et retient de l'acide sulfurique. On l'en débarrasse en ajoutant un peu d'ammoniaque après une première calcination.

Signalons enfin une méthode ingénieuse qui consiste à chauffer à haute température un mélange de wolfram finement pulvérisé et de chlorure de magnésium. Une partie du fer distille et il reste du tungstate de magnésium soluble, que l'on traite par l'ammoniaque. Un peu de silice reste en solution, mais il n'y a pas d'étain.

La scheelite est attaquée par l'acide chlorhydrique. Le résidu de l'attaque, bien lavé, est traité par l'ammoniaque pour éliminer la plus grande partie de la silice et de la chaux enrobée. La solution de tungstate d'ammoniaque est purifiée par cristallisation. Les cristaux sont ensuite calcinés.

L'acide tungstique ainsi obtenu peut être réduit par l'un des procédés indiqués plus haut. On a utilisé pendant un certain temps, en Allemagne, le procédé de réduction avec le zinc, qui présentait l'avantage de fournir du tungstène pur. Mais le plus souvent, quand on ne

désire obtenir que du ferrotungstène avec une teneur plus ou moins forte en manganèse, on réduit le wolfram purifié au four électrique.

Pour préparer les nickelotungstènes, on peut ajouter à l'acide tungstique de l'oxyde de nickel. Par l'emploi d'autres oxydes on réalise des combinaisons qui permettent de préparer les alliages les plus divers.

Voici la composition de quelques-uns des alliages à forte teneur en tungstène obtenus industriellement :

W	61.2	64.70	70.05	86.50	87.40
C	»	1.56	»	1.98	0.38
Si	0.47	0.33	0.38	0.17	0.13
Mn	0.51	0.43	0.80	0.20	0.00
Al	0.09	0.09	0.06	traces.	traces.
Sn	traces.	traces.	néant.	traces.	traces.
S	0.2	0.01	0.02	0.018	0.007
P	0.3	0.007	0.007	0.017	0.009

Ils correspondent sensiblement à des teneurs de 65,80 et 90 °/₀ en tungstène. Les alliages contenant moins de 70 °/₀ de tungstène sont préparés par fusion directe du minerai mélangé de charbon; ils renferment 2 °/₀ environ de carbone. Les alliages plus riches résultent de l'affinage des premiers au moyen d'une brasque de minerai.

Variation des cours. — Les cours des minerais de tungstène et, par suite, celui de l'acide tungstique ou de ses sels, a subi de grandes fluctuations. D'après l'*Enginering and Mining Journal* (1906), on aurait extrait des minerais d'étain de Cornouailles les quan-

tités suivantes de tungstène livré sous forme de tungstate de sodium :

ANNÉES	TONNES	VALEUR totale.	COURS par tonne.
1855-1860	46	7 820	170
1861-1870	130	32 300	250
1871-1880	298	80 800	295
1881-1890	1 045	406 600	390
1891-1900	882	755 000	850
1901	21	10 400	520
1902	9	6 740	750
1903	272	322 000	1 190
1904	161	360 000	2 200
1905	138	84 000	618

M. Hadfield[1] a relevé le cours du wolfram de 1897 à 1900; dans le tableau suivant, l'unité d'acide tungstique est évaluée en francs :

	1897	1898	1899	1900
	francs.	francs. rancs.	francs. francs.	francs.
Janvier. . . .	11,25	17,50	36,50 à 33,40	23,75
Février. . . .	10,75	21,25	33,40 à 36,25	23,75
Mars	10,00	25,00	37,50	22,50
Avril	10,00	25,00	31,85	20,25
Mai.	11,25	25,00 à 33,40	25,00 à 28,25	18,75
Juin.	11,25	33,40	28,25 à 31,25	»
Juillet. . . .	11,25	35,00	28,25	17,50
Août	12,50	34,50 à 37,00	25,00 à 27,00	12,50
Septembre . .	13,65	40,00	25,00 à 26,75	12,50
Octobre . . .	15,00	41,25	25,00 à 22,50	12,50
Novembre . .	15,00	37,50 à 41,25	22,50 à 20,25	11,25
Décembre . .	16,25	37,50 à 46,25	22,50	11,25

Les cours se sont encore élevés depuis. Après avoir éprouvé une baisse par suite de la découverte de mines importantes, le prix de l'unité de l'acide tungstique qui, en 1904, était de 10 francs, s'est élevé à 20 et 30 francs en 1905, à 35 et 40 francs en 1906. En 1907, la hausse a continué et a porté le prix à 50 francs et même à 67 francs en septembre. La tonne ressortissait à 3500 francs et à 4500 francs. Depuis le mois d'octobre, les prix ont beaucoup baissé et l'unité d'acide tungstique vaut moins de 50 francs.

Le grand marché du tungstène est à Hambourg. On peut estimer la consommation mondiale de tungstène métal, titrant 95 à 99 o/o, à 1000 tonnes par an. Le prix du kilogramme de tungstène a varié de 3 fr. 50 à 10 francs.

(14) Emploi en métallurgie. Historique. — Les essais des frères d'Elhuyar semblaient montrer que si le tungstène pouvait s'allier aux autres métaux, les alliages obtenus, trop aigres, n'étaient pas susceptibles d'applications. En 1834, Berthier[1] reprit l'étude des alliages de fer et de tungstène, il réussit lui aussi à obtenir des ferrowolframs dont la teneur en tungstène était voisine de 40, 50 et 80 p. 100, qui tous étaient cassants.

Cependant l'emploi du tungstène en métallurgie avait été entrevu par le docteur Raspe, qui, dans sa lettre à un rédacteur de l'Encyclopédie méthodique, écrit que le tungstène *pourrait peut-être servir dans quelques fabriques à durcir des ouvrages de fer et d'acier*.

Au commencement du siècle dernier, les efforts de

tous les métallurgistes étaient dirigés vers un même but : la reproduction des aciers damas. De belles théories mathématiques avaient été édifiées pour expliquer la formation des lignes que l'on voyait sur ces aciers réputés ; mais la plupart des vrais savants attribuaient la qualités des aciers Wootz ou damas à la présence d'un élément étranger. Pour Tennant, c'était l'arsenic, pour Faraday[1], l'aluminium. Dans un mémoire, couronné par la Société d'encouragement en 1817 et qui ne fut jamais publié, mais communiqué confidentiellement à tous les métallurgistes français, Bréant indiqua le moyen de préparer des aciers damas en incorporant des métaux étrangers aux aciers.

Dans un travail paru en 1844, le duc de Luynes confirmait les travaux de Bréant, en découvrant le tungstène dans huit aciers orientaux sur neuf analysés. Dans l'un d'eux, la teneur en tungstène atteignait 1 p. $^0/_0$: mais l'élément étranger qui dominait était le nickel.

Quatre ans après, le docteur Percy[1] reprenait l'étude des alliages de tungstène et concluait qu'ils étaient sans intérêt, comme je l'ai montré dans une étude récente[2].

Les premiers essais vraiment industriels furent exécutés en Autriche par le docteur Kœller. Celui-ci ayant lui aussi retrouvé, en 1855, le tungstène dans les aciers damas, songea à préparer ces aciers en grand par addition de wolfram aux aciers ordinaires. Il s'adressa à un grand propriétaire de mines de wolfram, Jacob, et à un métallurgiste, Sperl, et prépara en 1856 de l'acier renfermant 4 à 5 p. 100 de tungstène par simple addition de wolfram réduit.

Les outils obtenus présentaient une dureté extraordinaire, et un grand métallurgiste, Mayer, de Leoben,

en Styrie, prépara en grand l'année suivante de l'*acier wolframisé*. A l'Exposition de Vienne de 1858, figurèrent des outils et des lames de sabre préparés avec cet acier dont tout le monde pouvait admirer la cassure fine et compacte.

Tandis que le docteur Kœller continuait ses recherches à Reichramming, puis à Mutterhausen aux usines Dietrich, on commençait à fabriquer en Allemagne de l'acier au tungstène aux ateliers Egels-Schwarzerkopf et Freund de Berlin et aux aciéries de Bochum.

Voici d'après Siewert[1] la teneur en tungstène de quelques aciers préparés alors :

I. Vienne.	II. Bochum.	III. Bochum.	IV. Bochum.	V. Bochum.
1.05	2.84	3.05	néant.	2.70

En 1860, Bernouilli[1] reprenait l'étude des alliages de fer et de tungstène et confirmait les résultats obtenus antérieurement. Le tungstène pouvait s'allier au fer en toutes proportions, mais ces alliages étaient cassants et par suite sans application directe.

De tous ces travaux, il ressortait que l'on pouvait incorporer facilement le tungstène à l'acier et que, pour certaines teneurs, on améliorait la qualité des aciers. Mais les métallurgistes, jaloux de leurs secrets, ont peu à peu laissé tomber dans le silence l'emploi du tungstène et, à partir de ce moment, la fabrication de l'acier au tungstène continua à être exécutée en Autriche et en Allemagne, sans que l'attention fût attirée sur certains aciers qui devaient leurs qualités exceptionnelles à la présence d'une faible quantité de tungstène.

C'est surtout en Angleterre que la métallurgie des

aciers au tungstène semble avoir été pratiquée sans interruption, à partir du jour où elle a été commencée. Les premiers aciers anglais au tungstène furent préparés en 1857, par Robert Oxland, de Plymouth. Dans son brevet (A. D déc. 1857, n° 3114), Oxland spécifie que le wolfram réduit par le carbone peut être mélangé avec de la fonte dans un four à coupole (30 de wolfram pour 100 environ de fer). Ce véritable ferro-tungstène qu'il appelle *métal wolfram* fournit un très bon acier fondu, quand on le fond avec l'acier en proportion variant de 0,5 à 25 pour 100. Dans le même brevet, Oxland revendique l'addition du métal wolfram à l'argent allemand et au nickel.

Deux ans après, Robert Mushet[1] prend une série de brevets pour l'emploi, dans la fabrication de l'acier fondu, du tungstène à tous les états. L'inventeur revendique l'emploi du tungstène, de ses oxydes et de ses minerais; il préfère cependant le minerai wolfram, qui coûte moins cher et renferme du manganèse rendant la fusion plus facile. Il recommande les proportions suivantes :

1	Acier cémenté. . . .	20 k. 860
	Wolfram et brai. . .	0 k. 453
2	Fer suédois	19 k. 900
	Charbon en morceaux.	0 k. 227
	Wolfram et brai . . .	0 k. 453 à 1 k. 814.
3	Acier puddlé	21 k. 763
	Charbon en morceaux.	0 k. 700
	Wolfram et brai. . .	0 k. 450

D'après lui, la dureté de l'acier augmente lorsqu'on emploie de plus grandes quantités de carbone ou de plus faibles proportions de tungstène. Cet acier s'ap-

pelait *acier wolframisé*. On n'a jamais cessé d'en préparer pour aciers à outils.

A Liége, un nouveau brevet est pris en 1861 par Schimmelbusch. Mais bientôt un certain discrédit se répand sur l'acier au tungstène. Quelques industriels, profitant de la renommée qui s'attachait au nom d'acier au wolfram, vendent sous ce nom des aciers qui n'en renferment pas traces ou se contentent d'ajouter à la masse en fusion du minerai de wolfram pulvérisé et non réduit.

C'est ainsi que s'exprime Wagner[1] dans son rapport. Il expose que les espérances conçues sur l'industrie de *l'acier wolfram* ne sont guère justifiées et il ajoute que l'on vend d'ailleurs, sous ce nom, des limes, des rasoirs qui ne contiennent pas traces de tungstène.

En Angleterre, le docteur Percy[2] n'était pas moins sceptique. Voici en quels termes il s'exprime sur les échantillons provenant du congrès tenu à Vienne en 1858 :

Notre collègue M. W. Smyth assista à ce congrès et nous rapporta des échantillons dont la cassure était en effet très fine, uniforme, compacte et conchoïde. Nous en avons fait adresser quelques-uns à notre ami M. E.-F. Sanderson, fabricant d'acier renommé à Sheffield ; mais le rapport qu'il nous fit sur ses qualités n'est pas favorable. L'acier wolfram ne manqua pas de figurer dans le département autrichien à l'Exposition internationale de 1862 ; mais on n'en fit pas l'étalage qu'on aurait dû s'attendre à y rencontrer, si une partie de ses mérites s'était confirmée. Nous avons demandé à ce sujet des renseignements au professeur Tunner, de Leoben ; sa réponse se borna à des signes de tête plus expressifs que de longs commentaires. Personne en effet ne pouvait mieux dire la vérité sur cet acier que M. Tunner, et il n'y a pas d'homme au jugement duquel nous attachions plus d'importance.

En France, on se montrait moins sceptique sur l'emploi du tungstène en métallurgie. Gruner et Lan[1] déclaraient à propos des essais de Mutterhausen que l'acier ordinaire ou la fonte, refondue avec 2 à 3 p. 100 de wolfram réduit, acquéraient une ténacité et une dureté plus grandes.

Gruner indiquait en même temps le procédé suivi pour incorporer le wolfram à l'acier dans les usines de la Loire; on ajoutait dans les creusets de 1 à 3 p. 100 de wolfram réduit.

Le wolfram réduit était d'ailleurs préparé en France par le propriétaire de la mine de Puy-les-Vignes, alors M. Dubreuil. On transformait le minerai en minerai simplement grillé, puis en wolfram réduit. Le premier produit était le résultat d'un simple enrichissement du minerai, suivi d'un grillage pour lui enlever la plus grande partie du soufre et de l'arsenic; il valait 2 fr. 60 le kilogramme. Le produit, chauffé ensuite avec le quart de son poids de charbon à 1 000° environ, était livré sous le nom de wolfram réduit, à raison de 4 fr. 50 le kilogramme, puis de 3 fr. 75.

Le capitaine Caron[2] montra que le wolfram réduit n'était qu'un mélange de wolfram carburé, de wolfram non réduit et de charbon et que, pour obtenir un véritable ferrotungstène, il était nécessaire de chauffer beaucoup plus haut.

Les essais du commandant Le Guen et du capitaine Caron furent exécutés avec ce wolfram réduit. Le Guen[3] chercha d'abord à améliorer les fontes par addition de wolfram; on voulait à cette époque, en 1860, armer les batteries de côtes de canons rayés en fonte. Le Guen fut conduit à ajouter 2 p. 100 de tungstène

à la fonte. Il constata que, plus le wolfram était exempt de soufre et d'arsenic, meilleurs étaient les résultats obtenus. Ces recherches furent exécutées au port de Brest; elles furent bientôt suivies de nouvelles études relatives à l'influence du tungstène sur les propriétés de l'acier.

Pour incorporer le tungstène à l'acier, Le Guen[2] prépara, comme l'avait conseillé Gruner, des fontes très riches en tungstène; il broyait ensemble de la chaux et du wolfram réduit et les chauffait avec du goudron dans le but de les agglomérer sous forme de briquettes. Ces briquettes disposées par couches alternées avec de la fonte et de la castine fournissaient une fonte contenant 8,84 p. 100 de tungstène.

Le Guen[3] incorporait ensuite le tungstène à l'acier en ajoutant cette fonte wolframisée dans le convertisseur Bessemer au lieu de spiegel. Il constata, dans les essais d'Imphy, que l'on pouvait ainsi préparer en grand de l'acier au tungstène possédant une remarquable résistance, quoique la fonte employée fût de qualité médiocre. A Terre-Noire, il[4] obtint avec de la fonte de bonne qualité un acier très résistant, qui malheureusement fut employé à faire des rails, au lieu de servir à la confection d'outils.

Les recherches de Le Guen et les essais officiels exécutés au Conservatoire des Arts et Métiers sur les fontes et les aciers wolframisés préparés en Allemagne avaient mis en évidence leurs précieuses qualités. Par ordre du Ministre de la Guerre, des études furent entreprises au laboratoire de chimie du Dépôt central de l'artillerie, alors dirigé par le capitaine Caron[2].

Ce savant étudia d'abord l'action du tungstène

sur le bronze, sur le cuivre et sur l'étain. Il montra que l'augmentation de dureté était due à une répartition, non homogène d'ailleurs, de tungstène dans la masse du cuivre ou du bronze et que, contrairement aux idées admises, le tungstène ne s'alliait pas à ces métaux.

Laissant de côté les fontes, Caron se préoccupa surtout de l'influence du tungstène sur l'acier doux; mais il ne fut pas sans remarquer la dureté remarquable des aciers durs renfermant du tungstène et proposa de les employer comme aciers à outils.

Après cette période de recherches actives de Le Guen et de Caron, le silence semble se faire à nouveau; mais la fabrication de l'acier wolframisé n'est point abandonnée pour cela. On en prépare de tous côtés, tout en se gardant de dire que les aciers remarquables que l'on obtient doivent leurs propriétés à une faible teneur en tungstène. La meilleure preuve s'en trouve dans le développement de la fabrication des ferrotungstènes ou de la poudre de tungstène. A Rosswein, en Saxe, l'usine Théodor Kniesche traitait les minerais de Zinnwald et d'Altenberg. Dans le Hanovre, Biermann transformait en ferrotungstène le wolfram de Puy-les-Vignes. Au Boucau, la Cie des Hauts Fourneaux, Forges et Aciéries de la Marne prépara, à partir de 1892, du ferrotungstène à l'aide de l'acide tungstique retiré de ses minerais d'étain. Il en est de même en Cornouailles.

En 1880, le silence se trouve rompu de bien singulière façon. Le major Mieg et le chimiste Bischoff proposent d'employer le tungstène pour augmenter la force de pénétration des balles, en les rendant plus denses. Leurs deux brevets datent de 1882 (classe 72. D.R.P.

n° 22891, 26 nov. 1882 et n° 22892, 2 déc. 1882); ils spécifient la préparation de balles formées d'une chemise dans laquelle se trouve du tungstène aggloméré par compression.

Quatre années plus tard, parut un article du docteur Heppe sur les applications industrielles du tungstène, où se trouvaient reproduites un grand nombre d'erreurs anciennes, mais qui présentait tout au moins l'avantage d'attirer l'attention sur ce métal.

Ce furent surtout les recherches de MM. White et Taylors qui mirent en relief l'influence du tungstène sur les aciers, et les premiers résultats qu'ils obtinrent furent acquis avec des aciers Mushet, lesquels, depuis 1858, avaient toujours été additionnés d'une petite quantité de tungstène. Les aciers à aimant d'Allevard, réputés à juste titre depuis longtemps, contiennent du tungstène.

(15) Etudes sur les aciers et les alliages au tungstène. — Les travaux du capitaine Caron ont été confirmés et complétés sur bien des points par les recherches ultérieures, au nombre desquelles il convient de citer, parmi les plus précises ou les plus importantes, celles de MM. Osmond, Böhler, Hadfield, Guillet et de Mme Curie.

Des études entreprises par M. Osmond[1] pour déterminer l'influence du tungstène sur les changements moléculaires du fer et sur les changements d'état du carbone, il résulte que :

Le tungstène possède la même propriété que le manganèse et même à un degré plus marqué. Un acier dur pour aimants, contenant une assez forte proportion de tungstène et de manganèse, ayant été abandonné au refroidissement à

partir de 1100°, n'a donné la recalescence qu'à la température exceptionnellement basse de 540-530.

Continuant ses recherches, en 1890, M. Osmond[2] décrit ainsi le rôle du tungstène :

6° Tungstène (Quatre échantillons préparés par MM. Harbord et Tucker et donnés par M. Roberts Austen). — La teneur en tungstène s'élevant de traces à 1,50 pour 100 a_3 paraît garder son amplitude et sa position normale, eu égard à la composition chimique des barreaux. Le tungstène n'a donc qu'une influence douteuse sur la transformation allotropique du fer, mais il abaisse considérablement du moins si le chauffage a été poussé à une température a_1 suffisante : c'est ainsi que a_1 descend à 540-530° dans l'échantillon le plus riche, fait que j'avais déjà remarqué dans un acier beaucoup plus dur. Le rôle du tungstène, dans son ensemble, présente donc des particularités singulières.

M. Osmond reconnaît d'ailleurs, dans une autre étude exécutée la même année, que le tungstène présente certaines anomalies au point de vue de la transformation du carbone de trempe en carbone de recuit et qu'il ne paraît pas obéir complètement à la loi de Roberts Austen.

Les travaux de M. Otto Böhler[1] ont confirmé les premières recherches de M. Osmond et les ont complétées en mettant particulièrement en évidence l'influence de la température et de la durée du chauffage sur la position des points critiques pendant le refroidissement.

M. Otto Böhler a montré aussi que le point de fusion des aciers s'abaissait au fur et à mesure que la teneur en tungstène augmentait ; l'abaissement, par rapport au

carbone, est inversement proportionnel au poids moléculaire, conformément à la loi de Raoult. Enfin, M. Otto Böhler a établi que la dureté initiale des aciers au tungstène varie peu avec la teneur en tungstène; après trempe, l'augmentation de dureté est sensiblement la même.

Mme Curie[1] a établi que la variation de la teneur en tungstène influait peu sur les points de transformation magnétiques. Ceux-ci sont un peu plus élevés que pour les aciers ordinaires de même teneur en carbone.

M. Carpenter[1] et M. Gledhill[1] ont étudié l'influence du tungstène seul ou avec le chrome et le molybdène sur les diverses qualités des aciers. La présence du tungstène de 9 à 16 p. 100 rend les aciers plus fragiles, mais leur puissance de coupe augmente. Au delà de 16 p. 100 il n'y a pas d'amélioration. D'ailleurs, comme l'ont montré MM. White et Taylor, le mode de traitement de ces aciers est des plus importants. M. Guillet[1], utilisant un nombre considérable de photographies, a été conduit à ranger les aciers en deux classes :

CLASSES	MICROSTRUCTURES	ACIERS	
		à 0,2 de carbone	à 0,800 de carbone
1re	Perlite	De 0 à 10 % de W	De 0 à 5 % de W
2e	Constituant spécial se présentant en grains ou en filaments blancs.	W > 10 %	W > 5 %

Il a ainsi confirmé les remarquables recherches de M. Hadfield [2], qui prépara, en 1900, des aciers au tungstène et étudia avec MM. Barret et Brown leur conductibilité et leur perméabilité magnétique, et qui poursuivant ses recherches, communiqua un important mémoire à l'Iron and Steel Institute en septembre 1903. Les aciers étudiés avaient été préparés au creuset avec addition d'un millième d'aluminium.

D'après M. Guillet [1] 1° les aciers perlitiques présentent une charge de rupture d'autant plus élevée qu'ils renferment plus de tungstène ; la limite élastique ne semble pas croître aussi rapidement ; les strictions et les allongements diminuent peu. Ces aciers ne paraissent pas plus fragiles que les aciers au carbone et sont en général plus durs.

2° Les aciers à carbure ont des charges de rupture élevées et d'autant plus qu'ils contiennent plus de carbone ; la teneur en tungstène ne paraît pas avoir d'influence.

Ces aciers possèdent des limites élastiques, des allongements et des strictions faibles et sont à la limite des aciers fragiles.

Ces aciers se comportent à la trempe et au recuit comme les aciers ordinaires, mais l'action est plus intense.

(16) Applications. — Les aciers au tungstène servent à la confection des outils, à la fabrication des ressorts et des aimants permanents. Dans la confection des outils, on emploie aussi de l'acier renfermant avec le tungstène du manganèse et surtout du chrome.

Voici quelques compositions :

ACIERS TUNGSTÈNE	ACIER BOEHLER	ACIERS TUNGSTÈNE-CHROME						
C °/₀ 0,7 à 1.2	2	0.71	0.43	0.60	0.20	0.60	0.79	0.72
W °/₀ 2 à 3	7.7	12	15.5	13.5	7	9.92	18.28	13.55
Mn »	2	0.3	0.17	0.3	0.18	traces	0.25	0.18
Cr »	»	3	4.6	8	2.1	2.83	2.90	5.25
Si »	»	0.20	0.22	0.40	0.25	traces	traces	traces

L'acier d'Allevard, qui a une si grande réputation comme acier à aimants, contient du tungstène. Voici, d'après M. Hadfield, sa composition, ainsi que celle d'un acier analogue employé en Angleterre et d'autres aciers :

	Allevard.	Angleterre.	Autres aciers.
Carbone....	0.42	0.50	1 à 1.2
Manganèse ..	0.29	0.60	»
Tungstène. ..	6.22	4.50	7 à 8

Les aciers au tungstène employés pour ressorts sont un peu plus fragiles que ceux au silicium ; leur composition moyenne correspond sensiblement à :

Carbone	0.5
Manganèse	0.2
Silicium..........	0.2
Tungstène	0.6

On a essayé aussi d'allier le tungstène à d'autres métaux ou alliages. Les bronzes et les laitons au tungstène n'ont fourni aucun résultat intéressant, ainsi qu'il résulte des recherches du capitaine Caron. Sous le nom de

partinium, on a proposé un alliage particulier d'aluminium renfermant du tungstène. Différentes analyses m'ont montré que la composition de cet alliage était fort variable et que la présence du tungstène y était fortuite.

Sous le nom de *platinoïde*, on a utilisé un maillechort additionné de tungstène dont la résistance est de 41 michroms.

Cuivre.	60	p. 100
Zinc.	25	—
Nickel	14	—
Tungstène	4	—

(17) Usages divers. — La lampe au tantale attira l'attention sur les métaux réfractaires et en particulier sur le tungstène, le plus répandu et l'un des moins fusibles. Le métal pur n'a jamais pu être fondu, comme nous l'avons vu; il se volatilise, comme le carbone, sans présenter la moindre trace de fusion. Mais sa température de volatilisation est beaucoup plus élevée que celle du carbone. Aussi a-t-on songé à préparer des filaments de tungstène, ou plus exactement de carbure de tungstène.

A l'aide des procédés décrits plus haut (4), on a réalisé des lampes de 32 bougies sous 220 volts. Dans lés lampes il y a trois filaments en série, fixés sur des agrafes en alumine. Leur consommation serait de 1 watt par bougie et leur durée de 1 500 heures.

La Société Auer a déposé aussi (1906) une demande de brevet en Autriche pour la préparation de filaments de tungstène (ou molybdène). Les filaments sont préparés d'une manière un peu différente; les oxydes inférieurs sont malaxés avec l'ammoniaque et filés en filaments



très fins. A la fin du traitement, on obtient des fils de $0^{mm},03$, moitié plus fins qu'un cheveu. Certaines lampes s'appellent lampes à l'osmin, d'autres lampes Z. Sous 110 volts, elles consomment 1 watt par bougie; en survoltant à 136 volts, on peut abaisser la dépense à 0.5 watt par bougie. Leur lumière est très blanche. Voici quelques-uns des résultats obtenus à Vienne. :

VOLTS	AMPÈRES	WATTS	RÉSISTANCE	INTENSITÉ LUMINEUSE	CONSOMMATION EN WATTS PAR BOUGIE
100	0.365	36.5	274	31.5	1.0
109	0.385	42.0	283	51.0	0.8
115	0.398	45.8	289	65.5	0.7
126	0.418	52.7	301	88	0.6
136	0.438	59.7	311	119	0.5

La lampe à incandescence avec filament de tungstène serait la plus économique des lampes d'après M. Uppenborn[1]. De l'étude de diverses lampes, il conclut en effet que la consommation serait la suivante sous 110 volts :

Carbone . . .	3.53	watts par Hefner.
Osmium . . .	1.76	—
Tantale. . . .	1.61	—
Tungstène. . .	1	—

En outre, la lampe au tungstène, dont la durée moyenne serait de 1000 heures, serait la moins sensible aux variations de voltage, et elle pourrait fonctionner avec un courant alternatif, ce qui lui assure un avantage important sur la lampe au tantale. Une société composée de capitalistes hanovriens s'est formée sous le

nom de Wolfram Lampen Company pour exploiter à Augsbourg les brevets Hanaman.

En céramique, l'acide tungstique a été utilisé pour produire des colorations bleues ou vertes.

Le tungstate de soude est fabriqué depuis longtemps en Cornouailles d'après le procédé Oxland. On purifiait les minerais d'étain en les grillant et en les mélangeant avec du carbonate de sodium. Le tungstène était éliminé à l'état de tungstate de sodium. Pour utiliser ce produit, Versmann et Oppenheim proposèrent en 1857 de l'employer avec le sulfite d'ammonium comme sel ignifuge; mais il présentait le double inconvénient de coûter cher et de protéger les matériaux combustibles moins efficacement que les phosphates et les borates.

On essaya aussi, mais en vain, de se servir du tungstate de sodium comme mordant. On s'en est servi pour charger la laine. Les composés du tungstène ont trouvé un emploi assez important sous forme de couleurs. Voici comment s'exprime Sacc[1]:

Un peintre de paysages, désespéré de ne pouvoir employer le blanc de zinc parce qu'il ne couvre pas, et de voir se foncer rapidement toutes les couleurs auxquelles il mêlait du blanc de plomb, m'a demandé de lui trouver un nouveau blanc, couvrant aussi bien que le blanc de plomb et aussi inaltérable que le blanc de zinc. J'ai passé sans succès en revue toute la série de nos combinaisons insolubles blanches; aucune ne couvrait aussi bien que le blanc de plomb; cependant, en considérant que les sels barytiques couvraient assez bien et que l'acide tungstique couvrait parfaitement, j'eus l'idée d'essayer le tungstate de baryte : l'effet répondit à mes espérances. Depuis trois mois, le blanc de tungstène est employé par le peintre qui a provoqué ces essais, pour l'aquarelle, la peinture à l'huile et la chromolithographie, partout avec le plus grand succès; nous

avons même réussi à faire des impressions blanches sur fond noir. On arrivera donc ainsi à remplacer le blanc de plomb qui est si vénéneux, par une matière innocente. Ma nouvelle couleur est fabriquée en grand à Paris, par M. S. Rousseau.

A côté du blanc au tungstène, on a eu le *jaune* formé par l'acide tungstique, le *bleu* obtenu par réduction de l'acide tungstique dans l'hydrogène, le *vert* mélange des deux.

Enfin, les bronzes de tungstène aux nuances si variées et à l'éclat si chatoyant ont été utilisés. Malheureusement, leur prix trop élevé n'a pas permis d'en généraliser l'emploi. Les plus connus parmi ces bronzes sont les bronzes Safran et Magenta : le premier est couleur d'or, le second d'un magnifique violet. Ils s'obtiennent tous les deux en réduisant par l'hydrogène ou par l'étain le tungstate de sodium, mais à des températures différentes.

Wœhler le premier prépara un composé de ce genre en 1825, par réduction d'un tungstate acide de sodium au moyen de l'hydrogène. La matière possède l'éclat métallique et la couleur de l'or. Ce corps insoluble dans l'eau n'est pas attaqué par les alcalis, ni par l'eau régale, ni par l'acide sulfurique ; seul, l'acide fluorhydrique le dissout lentement. D'après Wœhler [2], ce bronze contiendrait 12,4 p. 100 de soude et 87,6 p. 100 de bioxyde de tungstène. Cette combinaison ne peut pas se préparer en chauffant la soude avec le bioxyde de tungstène.

En réduisant le tungstate acide de sodium fondu par l'étain ou par le fer, on voit apparaître des cristaux qui se forment d'abord autour du métal réducteur et

envahissent bientôt toute la masse. Ces cristaux sont jaune d'or, orangés, pourpres ou bleus. D'après Philipp[1], ces composés seraient des tungstites de sodium combinés avec des quantités plus ou moins grandes d'acide tungstique, et on peut, en effet, passer d'un bronze rouge ou bleu à un bronze jaune, en les fondant avec du tungstate neutre de soude qui leur enlève de l'acide tungstique. Inversement, on transforme les bronzes jaunes ou rouges en bronze bleu par fusion avec le tungstate acide de sodium, qui leur abandonne de l'acide tungstique.

L'acide tungstique est utilisé en photographie, notamment sous forme d'acétotungstate. Certains composés de tungstène ont été employés dans la préparation des fluoroscopes pour l'étude des rayons X. Enfin, les borotungstates de Klein[1] sont très intéressants à cause de la forte densité de leurs solutions, lesquelles peuvent servir à la séparation de minerais. La solution saturée de tungstoborate de calcium a pour densité 3,1, celle de cadmium 3,28.

CHIMIE ANALYTIQUE

(18) Recherche qualitative. — Pour reconnaître le tungstène au chalumeau, il est nécessaire de le débarrasser des acides titanique, colombique et tantalique. On y arrive par fusion avec le bisulfate de sodium et traitement du résidu par le sulfure d'ammonium. Le tungstène se dissout seul à l'état de sulfotungstate. Avec le borax, quand il y a une grande quantité d'acide tungstique, on obtient une perle jaune à chaud qui

devient blanc d'émail à froid; quand la teneur en tungstène est faible, la perle reste limpide et incolore. En flamme réductrice, la perle se colore en jaune ou brun jaunâtre à froid. Le sel de phosphore fournit en flamme oxydante une perle limpide et incolore ou faiblement jaune, qui devient d'un bleu pur ou légèrement vert en flamme réductrice et après refroidissement.

La recherche microchimique du tungstène peut être exécutée par deux procédés. Dans l'un, on précipite le métal de ses solutions sous forme de *tungstate thalleux* par le sulfate de thallium, lames hexagonales de grandes dimensions (fig. 13); dans l'autre, à l'état de *phosphotungstate de sodium* ou de *thallium*, cristaux incolores semblables à ceux des phosphomolybdates correspondants. Enfin, en évaporant à sec la liqueur provenant de l'attaque par l'eau régale de la substance examinée et en reprenant par l'ammoniaque, on obtient la cristallisation du *paratungstate d'ammoniaque* en lamelles rhombiques minces, qui laissent après calcination de l'anhydride tungstique, en partie réduit, d'une couleur bleu verdâtre caractéristique.

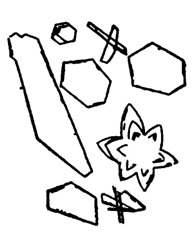


Fig. 13 (d'après l'Encyclopédie chimique).

Le tungstène possède de nombreuses réactions colorées. La solution des tungstates alcalins, traitée par une quantité suffisante de l'un des acides azotique, chlorhydrique ou sulfurique, laisse déposer un tungstate acide blanc qui, par ébullition, abandonne presque totalement sa base pour devenir jaune et sans se dissoudre dans l'excès d'acide (différence avec l'acide mo-

lybdique). L'addition d'acide tartrique gêne cette réaction. La solution des tungstates, rendue acide par l'acide chlorhydrique, ou mieux par l'acide phosphorique, et traitée par le zinc, devient bleue, puis rouge et enfin noir brun. Cette réaction n'est pas caractéristique, le molybdène, le titane et le colombium la fournissent également. L'acide nitrique gêne la réaction. Enfin, il existe d'autres réactions colorées, indiquées par M. Defacqz[1] lesquelles dérivent de réactions analogues observées par M. L. Lévy[1] et que nous apprendrons à connaître à propos du titane. Le tungstène doit être à l'état d'anhydride tungstique ou de tungstate ; la prise d'essai est fondue avec 4 ou 5 fois son poids de bisulfate de potassium, puis, après refroidissement, le produit de la fusion est additionné d'acide sulfurique de manière à ce que la masse reste liquide. Si on ajoute alors un cristal de phénol, on aperçoit une coloration rouge saturne tout autour du cristal; avec un cristal d'hydroquinone, la coloration est violet améthyste. Ces deux réactions sont très sensibles.

Les solutions de tungstates alcalins précipitent par les chlorures de baryum et de calcium, les azotates argentique et mercureux et par l'acétate de plomb.

L'hydrogène sulfuré et le sulfure d'ammonium ne modifient pas les solutions neutres; mais en présence d'alcali, ils produisent des sulfotungstates qui, traités par l'acide chlorhydrique, se décomposent en précipitant du sulfure de tungstène brun. Le ferrocyanure de potassium produit une coloration rouge brun, puis à la longue un précipité brun. La teinture de noix de galle précipite en brun.

(19) Séparation et Dosage. — Au point de vue quantitatif, le tungstène est presque toujours dosé à l'état d'anhydride tungstique.

WO^3 contenant 79,35 p. 100 de W

Il peut y avoir aussi intérêt à le doser à l'état de tungstates peu solubles, dans certaines conditions, tels que les tungstates de calcium ou de cadmium.

WO^4Ca contenant 80,2 p. 100 de WO^3 ou 63,9 de W
WO^4Cd contenant 64,45 p. 100 de WO^3 ou 58,05 de W

Enfin, on a proposé de le doser volumétriquement.

L'acide tungstique est séparé des alcalis, soit à l'état de tungstate de calcium en solution légèrement alcaline, soit à l'état de tungstate mercureux en liqueur neutre. Le précipité de tungstate de calcium est lavé avec de l'acide acétique pour le débarrasser du carbonate de calcium entraîné, puis séché et calciné. Après avoir enlevé l'excès de chaux, on dose les alcalis. Le tungstate mercureux est simplement calciné et les alcalis dosés après qu'on a éliminé l'excès de mercure par l'hydrogène sulfuré. Ce second procédé de séparation est seul applicable avec les alcalino-terreux. Les autres métaux se séparent très bien au moyen de réactifs ordinaires H^2S, Am, Am^2S, qui ne précipitent pas le tungstène, ou par l'emploi des acides forts en donnant naissance à de l'acide tungstique insoluble.

Les séparations les plus difficiles sont celles de l'acide tungstique avec l'acide titanique, les acides colombique et tantalique, l'acide stannique et la silice.

Pour séparer l'acide tungstique de l'acide stannique, on peut fondre le mélange des acides avec du cyanure

de potassium en grand excès ; l'étain est réduit à l'état métallique, et le tungstate alcalin est dissous par l'eau.

En réduisant à basse température dans l'hydrogène, on ramène l'étain seul à l'état métallique, alors que le tungstène reste sous forme de bioxyde insoluble dans l'acide chlorhydrique. Il m'a toujours paru plus simple de précipiter l'étain par l'hydrogène sulfuré en solution faiblement acide.

On débarrasse l'acide tungstique complètement de la silice, quand il lui est combiné sous la forme d'acide silicotungstique ou quand il a été évaporé à sec à 125° en présence de silice, par l'emploi de l'acide chlorhydrique gazeux à haute température. La fusion au bisulfate de potassium avec traitement par l'eau en quantité suffisante est aussi un procédé de séparation exact. Au contraire, l'emploi de l'ammoniaque conduit à des résultats faux, parce que l'ammoniaque ne dissout pas totalement l'acide tungstique et dissout un peu de silice.

Le dosage volumétrique du tungstène est fondé sur la réduction de l'acide tungstique par le zinc en solution chlorhydrique. On pousse la réduction à chaud jusqu'à ce que la liqueur devienne rouge ; on décante la liqueur et on la verse dans une solution de permanganate titrée à l'avance ; on ajoute ensuite goutte à goutte du sulfate ferroso-ammonique.

Minerais. — Scheelite. — Le minerai pulvérisé est attaqué par l'acide nitrique à chaud. Il reste un résidu insoluble renfermant tout le tungstène, la plus grande partie de la silice et un peu de fer et de manganèse. En solution, se trouvent la chaux et la plus grande partie du fer et du manganèse. Le résidu est attaqué en-

suite par l'eau régale très chlorhydrique, pour dissoudre tout le fer et le manganèse.

Après attaque par les acides, le résidu est épuisé par l'ammoniaque. Tout le tungstène se dissout avec très peu de silice. La solution ammoniacale est évaporée à sec, et par calcination, on obtient l'acide tungstique presque pur. Pour déterminer la teneur en silice du mélange; on le chauffe à haute température dans un courant d'acide chlorhydrique gazeux comme l'a montré d'abord M. Perillon[1], puis M. Friedheim[1].

Les autres éléments sont dosés en évaporant les liqueurs acides et en maintenant à 180° le produit de l'évaporation, de manière à décomposer tous les azotates, celui de calcium excepté. On reprend par une solution saturée de nitrate d'ammoniaque et, après avoir chauffé au bain-marie, on filtre. Tout le nitrate de calcium se dissout et on précipite la chaux par l'oxalate d'ammoniaque en présence d'ammoniaque, On calcine à fond l'oxalate filtré et séché. Il est nécessaire d'effectuer deux pesées.

Le résidu de fer et de manganèse resté sur le filtre est redissous par l'acide chlorhydrique et quelques gouttes d'acide nitrique; il est évaporé à sec et maintenu à 125° pendant deux heures. On reprend par de l'eau chaude; la liqueur tenant en suspension les composés ferriques est soumise à l'ébullition, puis additionnée de sulfate d'ammoniaque. Le fer se précipite à l'état de sulfate d'oxyde condensé, sans manganèse.

Le manganèse est précipité par l'ammoniaque et l'eau de brome.

SCHEELITINE OU STOLZITE. — La méthode précédente est applicable à ce minerai, mais il convient de séparer

la deuxième attaque par l'eau régale pour ne pas précipiter de chlorure de plomb. Dans la liqueur claire, le plomb est précipité par l'acide sulfurique, le sulfate lavé à l'eau alcoolisée et séché. Après calcination, on s'assure qu'il n'y a pas de chaux, en dissolvant dans l'acide tartrique. La chaux serait précipitée et dosée à l'aide de l'oxalate et le poids obtenu déduit du poids total. Dans la liqueur sulfurique, on rechercherait et doserait les métaux lourds par l'hydrogène sulfuré et ensuite les métaux précipitables par le sulfhydrate d'ammoniaque.

La silice s'obtiendrait en évaporant à sec et en maintenant à 125° la liqueur nitrique et le produit de l'attaque par l'eau régale.

Wolfram, Hübnérite. — L'attaque du wolfram ou de la hübnérite par les acides chlorhydrique et nitrique ou par leur mélange est très pénible, même quand le minerai a été porphyrisé. L'attaque dure plusieurs jours et encore doit-on reprendre à chaque fois le résidu par une nouvelle quantité d'acides. Il convient d'opérer dans un matras d'essayeur et sur une faible quantité de matière. Le résidu renferme tout l'acide tungstique, la presque totalité de la silice, le quartz et le wolfram non attaqué. On le traite par de l'ammoniaque; l'acide tungstique se dissout avec un peu de silice. La solution ammoniacale est évaporée et traitée comme plus haut. Le fer et le manganèse sont dosés dans la liqueur; le résidu contient, avec du wolfram non attaqué, des acides tantalique, colombique et silicique. Cette méthode, très longue, est rarement employée. On lui préfère celle de M. Ferdinand Jean[1], qui consiste à transformer le wolfram en scheelite par chauffage

avec un mélange de chlorure de sodium et de carbonate de calcium. Mais, pas plus que la précédente, cette méthode ne permet pas de doser tous les éléments.

La fusion du minerai avec les carbonates alcalins, employée par Henri Rose et qui rappelle le procédé Oxland, est bien préférable. Néanmoins, elle est encore longue. J'aime mieux fondre le minerai, même grossièrement pulvérisé, avec trois fois son poids de potasse ou de soude caustique dans un creuset d'argent. Depuis plus de trois ans, je me sers de ce procédé de désagrégation pour analyser le wolfram ou la hübnérite. Je l'ai toujours trouvé si simple et si rapide que je le croyais connu. J'indiquerai la méthode[2] sous une forme qui permet de doser tous les éléments contenus dans les différents wolframs; il est par suite inutile d'indiquer autant de méthodes particulières qu'il se présente de cas possibles, wolfram avec cassitérite, avec molybdénite, avec bismuthine, avec tantale et colombium. On peut la modifier pour ne rechercher et ne doser que l'élément intéressant.

Le minerai pulvérisé est versé sur une couche de soude ou de potasse caustique, fondue au préalable dans un creuset d'argent. Par dessus le minerai, on place une petite plaque d'alcali; le poids total de l'alcali doit être le triple de celui du minerai. A l'aide d'une lampe à alcool, on chauffe le creuset muni de son couvercle; dès que l'alcali est fondu, la réaction est terminée. En moins d'un quart de minute tout est attaqué; il y a même intérêt à ne pas chauffer trop longtemps pour attaquer le moins possible de silice et de cassitérite. Par simple lavage à l'eau, tout se détache du creuset, sauf le sulfure d'argent qui a pu se former.

La solution alcaline peut être filtrée sans que le papier soit attaqué, et il est inutile de carbonater la soude ou d'y ajouter du nitrate d'ammoniaque.

La solution alcaline est traitée à chaud par l'eau de brome pour oxyder les sulfures, sulfites... On l'acidifie ensuite par l'acide nitrique. Pour éviter que l'acide tungstique se précipite trop dans les traitements ultérieurs, on peut simplement neutraliser par l'acide nitrique, puis ajouter de l'acide tartrique. Le soufre est dosé par le nitrate de baryum, et l'excès de baryum est éliminé après filtration par de l'acide sulfurique additionné d'acide sulfureux pour réduire en partie les arséniates. La solution est traitée par l'hydrogène sulfuré; arsenic, étain, cuivre, bismuth, molybdène précipitent avec de la silice. On les sépare en traitant successivement le filtre bien lavé par le carbonate d'ammoniaque et le sulfure d'ammonium. La solution filtrée est évaporée à sec pour doser la silice, puis additionnée d'ammoniaque et traitée encore par l'hydrogène sulfuré. Le sulfotungstate alcalin est ensuite décomposé par un acide et le sulfure brun de tungstène filtré est lavé par l'acide nitrique faible. En solution restent un peu de tungstène de fer et le phosphore, que l'on dose après avoir chassé l'hydrogène sulfuré par les procédés connus.

Le résidu non attaqué par la soude contient la presque totalité du fer, le manganèse, la cassitérite et beaucoup de silice. Son traitement est des plus faciles; au moyen de l'acide chlorhydrique, il s'attaque complètement. Il vaut mieux pour doser le soufre et pour l'arsenic attaquer deux prises d'essai spéciales; pour le soufre, il est préférable de fondre le minerai dans un

creuset de platine. Enfin, pour séparer le tungstène, on peut au lieu de préparer le sulfotungstate traiter par le nitrate mercureux.

Produits d'art. — ACIDE TUNGSTIQUE. — L'acide tungstique doit être d'un beau jaune; une couleur verte indiquerait la présence d'oxydes inférieurs. Dans ce cas, il suffit d'arroser l'acide, après pesée à 115° puis après calcination, avec de l'acide nitrique, d'évaporer l'acide et de calciner; si le poids est changé, l'augmentation de poids correspond à la quantité d'oxygène fixé. On peut admettre que la coloration verte est due au bioxyde. Les acides chlorhydrique et sulfurique sont recherchés et dosés.

Les alcalis sont dosés par différence, en dissolvant l'acide traité par l'acide nitrique et calciné dans la potasse ou la soude, et en traitant la solution alcaline par de l'azotate mercureux.

La silice est évaluée par différence à l'aide de l'acide chlorhydrique et le phosphore, comme nous l'avons vu, en transformant la solution de tungstate en sulfotungstate ou en la décomposant par un acide.

BLEU ET VERT DE TUNGSTÈNE. BRONZES DE TUNGSTÈNE. — Pour reconnaître les falsifications, on dose l'acide tungstique directement, les oxydes inférieurs par oxydation, les alcalis par différence, comme nous venons de le voir. On peut encore, dans le cas des bronzes, opérer de la manière suivante : Les bronzes de tungstène réduisent les solutions ammoniacales d'azotate ou d'acétate d'argent, en formant un dépôt d'argent métallique, tandis que dans la liqueur se dissout le tungstate de sodium. On filtre l'argent réduit en lavant avec une solution

ammoniacale très étendue de nitrate d'argent; on précipite l'acide tungstique par le nitrate mercureux. Pour doser l'alcali, on concentre la liqueur afin de chasser l'ammoniaque; on reprend par l'acide chlorhydrique de manière à éliminer tout l'argent et la plus grande partie du mercure. La liqueur filtrée est évaporée avec un peu d'acide.

Tungstate de baryte. — Quoique cette couleur soit peu employée, il importe de savoir reconnaître les falsifications. La plus fréquente est due à la présence des sulfates de chaux ou de baryte ou de leurs carbonates. On peut aussi y avoir ajouté de la silice. Ces diverses falsifications se reconnaissent par une simple fusion au bisulfate de potassium qui ne dissout que l'acide tungstique. La solution de bisulfate et de tungstate est traitée par l'ammoniaque en excès et transformée en sulfotungstate que l'on décompose comme il a été dit. Du poids d'acide tungstique obtenu, on déduit le tungstate de baryum réel.

Ferrotungstène, Acier au tungstène. Ferrochromotungstène, ferronickelotungstène. — La méthode qui m'a paru la meilleure est celle indiquée par le baron Hans Jüptner von Jonstorff[1] à laquelle j'ai apporté une modification ayant pour effet de rendre plus rapide la séparation de la silice et de l'acide tungstique. On fait digérer les tournures métalliques aussi fines que possible dans l'eau régale, on amène à dessiccation complète au bain-marie la solution avec l'acide tungstique précipité, et l'on arrose la substance à essayer, couverte d'eau, avec le double de son poids de brome, qui doit être ajouté par petites portions à cause de son action énergique. L'emploi du brome présente cet avantage de précipiter

fort peu d'acide tungstique ; aussi l'attaque est-elle plus complète que par l'eau régale seule. On chauffe ensuite de manière à oxyder complètement la matière.

La solution obtenue par l'un ou l'autre procédé est évaporée à sec en présence d'acide nitrique, de nouveau imbibée d'acide nitrique pour insolubiliser complètement l'acide tungstique, puis évaporée à siccité et maintenue ensuite pendant deux ou trois heures à 125°. Dans ces conditions, l'acide tungstique et la silice restent entièrement dans le résidu insoluble. On reprend ce résidu par l'acide nitrique étendu et on le filtre. Il est séché, calciné et pesé. On le traite ensuite par de l'acide chlorhydrique gazeux à haute température, ou mieux, comme je l'ai observé, par un courant de tétrachlorure de carbone qui permet de volatiliser tout l'acide tungstique à une température beaucoup plus basse. On peut opérer dans une nacelle de porcelaine.

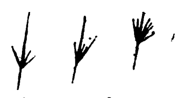
Le résidu est fondu avec les carbonates alcalins et le fer reste dans la partie insoluble ; on le pèse. La solution des carbonates est alors neutralisée par l'acide chlorhydrique, puis acidifiée par l'acide tartrique et traitée par l'hydrogène sulfuré. On s'assure ainsi qu'il n'y a pas d'étain ni de molybdène.

Enfin, la solution acide est traitée par l'ammoniaque en excès, puis par l'hydrogène sulfuré. Le sulfotungstate est décomposé par l'acide chlorhydrique et le sulfure brun lavé sur le filtre avec de l'acide nitrique faible. Il est ensuite séché, calciné et repris par l'acide nitrique jusqu'à ce qu'il soit d'un beau jaune.

Ferrotungstène. — Une méthode de dosage rapide consiste à calciner 1 gramme de ferrotungstène en poudre très fine jusqu'à oxydation complète, puis à



Fer à nerf.



Acier au carbone de 0,1 à 0,3 %.



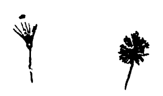
Acier au carbone de 0,4 à 0,7 %.



Acier au chrome



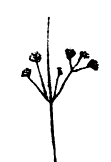
Acier au nickel à 0,120 % C.



Acier au silicium 2-3 %



Acier au manganèse 12 à 20 %.



Acier au tungstène.

FIG. 14.

fondre le produit oxydé avec le mélange des carbonates alcalins. Le tungstène, le chrome, le molybdène et la silice, s'il y a lieu, sont transformés en sels alcalins et dissous après refroidissement. La liqueur alcaline est filtrée et traitée à l'ébullition par l'acide chlorhydrique bouillant. L'acide tungstique est précipité totalement avec un peu de silice et d'acide molybdique. Le précipité lavé, séché, est calciné, puis traité par de l'acide sulfurique avec un peu d'acide fluorhydrique pour chasser la silice. On s'assure que tout le tungstène a été précipité par l'acide chlorhydrique, en ajoutant un peu de zinc. Il ne doit pas se produire de coloration bleue, à la condition que l'acier ne renferme pas de titane.

Avant de terminer l'histoire analytique du tungstène, je tiens à signaler une intéressante méthode de recherche qualitative des éléments rares dans les aciers spéciaux. Le principe en est dû à notre savant camarade, le capitaine Demozay[1]; elle mériterait d'être complétée et, si le temps me le permet, je me propose de l'essayer sur les divers aciers spéciaux et sur les ferroalliages. Elle consiste à regarder la forme des étincelles obtenues par la meule. Un simple coup d'œil sur la figure ci-contre indique tout l'intérêt de ce procédé rapide (fig. 14).

En tout cas, il présente l'avantage de reconnaître des outils mélangés par inadvertance.

MOLYBDÈNE

DÉCOUVERTE. — DIFFUSION. — MÉTAL

(20). Découverte. — Les anciens ont depuis fort longtemps employé les mots de molybdène et de plombagine ; mais, comme je l'ai établi[1], il semble bien qu'ils voulaient désigner par ces deux mots le plomb et ses produits d'altération, et non les minéraux appelés aujourd'hui *plombagine* et *molybdénite*. C'est bien ce que montre l'étude des livres de Pline le jeune et de Dioscoride.

Agricola confond, lui aussi, les dérivés du plomb avec la molybdène ou la plombagine ; et il faut aller jusqu'à Césalpin pour voir apparaître une première distinction entre la plombagine et les dérivés du plomb. Ferrando Imperato assimile la plombagine à la molybdène, mais les distingue lui aussi des dérivés du plomb.

Hœckel, par boutade, range la molybdène au nombre des pyrites ; mais c'est à Quist, un chimiste suédois, que revient l'honneur d'avoir établi une différence entre la molybdénite et la plombagine. Les résultats de ses expériences furent d'ailleurs contestés par Pott en Allemagne, de l'Isle en France et Lewis en Angleterre ; cependant quelques années avant la découverte de Scheele,

un grand nombre de minéralogistes rangeaient la molybdénite au nombre des blendes ou des minerais de fer, alors que la plombagine était considérée par eux comme une espèce de talc.

En 1778, Scheele[1] retira de la molybdénite une terre particulière, plus blanche que l'acide tungstique, sublimable à haute température, et il reconnut l'exactitude des expériences de Quist.

La molybdène était désormais distinguée de la plombagine, et on appela *molybdénite* le *blyertz* ou molybdène des Suédois, le *potelot* de Daubenton et *plombagine* le *wasserblei, reisblei* des Allemands, minéral dont les plus beaux échantillons provenaient de Reiswick (Cumberland) où on l'appelait *Kellou.*

Peu après la découverte de Scheele, parurent des travaux qui confirmèrent les résultats obtenus par l'illustre Suédois. Pelletier[1] établit, en 1779, que dans la molybdénite, la terre de molybdène était combinée à du soufre et que cette terre de molybdène n'existait pas toute formée dans le minéral, mais provenait de l'oxydation d'un métal nouveau.

Kirwan effectua l'analyse quantitative de la molybdène et montra qu'elle contient 55 parties de soufre et 45 de molybdène, le fer ne s'y trouvant qu'accidentellement. Il en conclut que ce minéral est un véritable pyrite.

L'année suivante, 1780, Gadolin[1] annonce à Berthollet dans une lettre que « l'infatigable M. Hjelm, en exposant la terre de molybdène tant seule que mêlée à des substances inflammables, au dernier degré du feu qu'il a pu produire dans le foyer de sa forge, a obtenu le régule. »

(21). Diffusion. — La molybdénite avait été trouvée à Bipsberg (Suède) et à Altenberg (Saxe). On la signala ensuite en Suède, en Norvège, en Corse, dans le Cumberland. La wulfénite forme des couches ou des filons dans les terrains supérieurs des calcaires de transition à Forstenkirchen, Garmisch, Bleyberg. En 1792, Heyer[1] ayant analysé le plomb spathique de Bleyberg en Carinthie, crut qu'il était composé de plomb et d'acide tungstique. Ce résultat fut contredit par Klaproth, qui n'y trouva que de l'acide molybdique et du plomb. C'était là le premier minerai de wulfénite qui avait été découvert.

Le molybdène fut signalé ensuite sur un grand nombre de points, mais toujours en très petites quantités. Dans les terrains anciens, la molybdénite se présente sous forme de lamelles, en Norvège, en Suède, en Saxe, en Corse, dans le Portugal.

D'après Heine[1], certaines parties des scories ferrugineuses provenant du traitement des minerais de cuivre du Mansfeld, renfermeraient de 9 à 28 p. 100 de molybdène. Wœhler a mentionné aussi, en 1861, la présence du molybdène dans certaines scories. Dix ans auparavant, Mazade[1] avait signalé l'existence du molybdène dans les eaux de Neyrac (Ardèche) à côté du tungstène et d'autres éléments rares. Pour ma part, je l'ai retrouvé dans les cendres de certaines houilles du Nord et de Belgique. Il résulte de ce résumé très court que le molybdène est un élément relativement rare, quoique assez diffusé.

(22). Métal. — Par la réduction des composés oxygénés du molybdène au moyen du charbon, Hjelm[1],

le premier, puis Bucholz, ont obtenu une masse métallique à moitié fondue, formée, non de molybdène pur, mais d'une fonte de molybdène plus fusible que le métal. Cette fonte contenait de 4 à 5 p. 100 de charbon et correspondait presque sensiblement au carbure Mo^2C.

M. Guichard[1] a montré que l'on pouvait obtenir cette fonte de molybdène en réduisant directement la molybdénite au four électrique avec le charbon. Il a pu préparer ainsi une fonte de molybdène exempte de soufre et ne renfermant qu'un peu de silicium et de fer. En présence d'un peu de chaux, la réduction se produit à plus basse température.

M. Moissan[1] a réussi à préparer le molybdène pur à l'aide du charbon sous l'action de l'arc électrique, en ayant soin de laisser une gaîne de métal non fondu pour protéger les parois du creuset. M. Moissan traite non l'acide molybdique, mais un oxyde gris de molybdène non volatil, obtenu par la calcination en vase clos du molybdate d'ammonium. Cet oxyde (10 parties) est mélangé à du charbon de sucre et la poudre est tassée dans un creuset de charbon. La masse est soumise pendant 6 minutes à un courant de 800 ampères sous 60 volts; il se forme au centre un noyau de molybdène pur fondu. Il ne faut pas pousser trop loin la fusion, parce que le molybdène attaquerait les parois du creuset. On peut encore affiner la fonte de molybdène dans une brasque de bioxyde.

Le molybdène peut s'obtenir à l'état métallique par réduction de ses oxydes au moyen de l'hydrogène à haute température. Pour avoir le métal pur, il est nécessaire de purifier l'acide molybdique. Dans ce but,

Debray[1] sublimait l'acide molybdique dans un tube de platine; car à la température où cet acide se condense, il attaque la porcelaine.

L'acide ainsi sublimé est extrêmement volumineux. On le dissout dans l'ammoniaque et on calcine le molybdate obtenu vers 500°, de manière à le transformer en acide molybdique dense. La réduction de cet acide a lieu en deux temps, car si l'on chauffait trop rapidement, une partie serait sublimée; on commence à réduire par l'hydrogène à aussi basse température que possible, de manière à préparer l'oxyde rouge qui est fixe. Même en prenant ces précautions, il y a toujours un peu d'acide molybdique sublimé. L'oxyde rouge MoO^2 est alors chauffé à très haute température dans une nacelle de platine placée à l'intérieur d'un tube de porcelaine vernissée, traversé par un courant d'hydrogène pur et sec. Debray considérait que la réduction ne pouvait être complète qu'à la température de ramollissement de la porcelaine. A cette température, le platine est attaqué par le silicium de la porcelaine.

Debray[1] avait remarqué qu'un courant lent d'acide chlorhydrique entraîne à l'état de chlorhydrines volatiles les oxydes de molybdène. Meyer et Haas d'une part, Liechti et Kempe d'autre part, ont essayé de réduire le molybdène à plus basse température, et de le débarrasser de ses oxydes inférieurs. D'après MM. Van der Berghe et Guichard, cette purification n'est pas complète. M. Guichard a d'ailleurs montré que la réduction complète des oxydes de molybdène était possible à 500°.

M. Stavenhagen[2] a réussi à réduire l'acide molybdique à l'état de métal pur, au moyen de l'aluminium

en limailles et en ajoutant dans le creuset le tiers d'air liquide, afin d'élever la température de la réaction. Il ne faut pas opérer sur plus de 50 grammes de matière et le rendement est très faible, à cause de la volatilité de MoO^3.

Longhlin a pu réduire l'acide molybdique par le cyanure de potassium, en chauffant le mélange dans un creuset luté qu'il introduisait dans un deuxième creuset en porcelaine. L'intervalle était rempli de noir animal.

Wœhler et Uslar[1] ont obtenu le molybdène pur par un procédé analogue à celui qui leur avait permis de préparer le tungstène. Ils chauffaient au rouge dans un tube de verre un mélange d'hydrogène sec et de chlorures de molybdène. Le métal se dépose sur les parois du tube sous la forme d'un miroir brillant, d'une couleur un peu plus claire que l'acier. Le dépôt se détache aisément, il présente une certaine malléabilité et se laisse laminer.

M. Férée[1] a préparé un amalgame de molybdène par électrolyse d'une solution d'acide molybdique dans l'acide chlorhydrique, en présence d'une cathode de mercure. Le mercure est ensuite distillé dans le vide.

Enfin, il convient de citer la réduction de l'acide molybdique par le chalumeau oxhydrique, réalisée par Clarke en 1815 et mentionnée dans le mémoire que nous avons déjà cité.

Sulfure de molybdène. — Fusion instantanée avec d'épaisses vapeurs blanches. Des pinces de fer qui servaient à tenir ce corps furent couvertes d'un oxyde d'une blancheur de neige, au milieu duquel on pouvait discerner un métal de la blancheur de l'argent. La masse fondue se ré-

duisit en un métal, sur lequel on fit agir la lime et qui présenta une surface métallique semblable à celle du fer arsenical.

En résumé, le molybdène métal a été obtenu :

1° Par la réduction des oxydes inférieurs ou du sulfure par le charbon ;

2° Par réduction des oxydes à l'aide de l'hydrogène ;

3° Par l'aluminium ou le magnésium ;

4° Par chauffage de l'acide molybdique en présence du cyanure de potassium ;

5° Par décomposition des composés volatils sous l'influence de la chaleur en présence de l'hydrogène ;

6° En distillant son amalgame.

(23). Propriétés physiques. — Le molybdène pur est un métal blanc, malléable comme le fer, pouvant se limer et se polir facilement. Il ne raye pas le verre. Sa densité est de 9.01 (Moissan) quand on le fond au four électrique. On ne connaît pas exactement sa température de fusion, mais elle doit être supérieure à 2000° comme le montrent les expériences de Debray. Ce savant n'a pu fondre le molybdène qu'en le chauffant dans un creuset de charbon entouré de chaux vive, pour empêcher l'oxydation dans la flamme du chalumeau oxhydrique à une température supérieure à celle de la fusion du platine et capable de fondre le rhodium et l'iridium. Et le métal n'était pas pur, il renfermait 4,5 p. 100 de carbone. Le molybdène se cémente aussi facilement que le fer à haute température.

Cette fonte a pour densité 8.9 ; elle est très dure, elle raye le quartz. Elle peut encore dissoudre du carbone quand on la chauffe à haute température en présence de

charbon. Par refroidissement, le carbone se dépose à l'état de graphite.

Le molybdène pur est magnétique, bon conducteur de l'électricité. Sa chaleur spécifique est 0.072 à 92°, 0.074 à 281° et 0.072 à 444°.

(24). **Propriétés chimiques.** — **Le molybdène** pulvérisé est attaqué par le fluor à la température ordinaire, par le chlore au rouge sombre et par le brome au rouge cerise. L'iode est sans effet.

Le molybdène est inaltérable à l'air à la température ordinaire et se conserve sous l'eau sans altération pendant plusieurs jours. Mais quand on le chauffe, il commence à se recouvrir vers 600° d'une pellicule irisée; puis il se transforme en anhydride molybdique qui se volatilise lentement. La combustion est immédiate avec le chalumeau oxhydrique.

Tous les oxydants attaquent le molybdène et la fonte de molybdène : chlorates, azotates, bioxydes de plomb et de manganèse, acide azotique, eau régale, etc.

Le soufre n'agit pas sur lui, ni l'hydrogène, ni l'azote.

Les acides chlorhydrique, fluorhydrique ne le dissolvent pas, ni l'acide sulfurique étendu.

Nous avons vu qu'il se combinait très facilement au carbone pour former un carbure Mo^2C. En chauffant avec un excès de carbone, on obtient un autre carbure MoC de densité 8.4, très dur.

Si on chauffe avec le silicium le mélange d'oxydes provenant de la calcination du molybdate d'ammoniaque, ou si on chauffe ensemble du silicium et du molybdène, on a un siliciure Si^3Mo^2.

On connaît plusieurs chlorures de molybdène :

$MoCl^2$: bichlorure amorphe jaune, inaltérable à l'air et difficile à volatiliser, insoluble dans l'eau, provient de la réduction par la chaleur du trichlorure dans une atmosphère d'acide carbonique.

Mo^2Cl^3 : trichlorure, ressemble au phosphore rouge, inaltérable à l'air, se prépare en chauffant le pentachlorure avec l'hydrogène ou l'acide carbonique à 250° seulement.

$MoCl^4$: tétrachlorure, poudre cristalline, altérable à l'air, soluble dans l'eau, se volatilise en vapeurs jaunes, prend naissance par l'action du chlore sur le molybdène à température peu élevée.

$MoCl^5$: pentachlorure, le plus important de tous les chlorures, celui qui se produit le plus facilement; paillettes semblables à l'iode, fond à 194°, bout à 268° fume à l'air, se dissout dans l'eau, et chauffé émet des vapeurs rouge foncé.

Il existe aussi de nombreux oxychlorures. — MoO^2Cl^2 : corps blanc jaunâtre, amorphe, sublimable, insoluble dans l'eau et l'alcool. — MoO^2Cl^3 : prismes violet foncé déliquescents. — $MoOCl^4$: écailles cristallines, vert foncé, solubles en vert dans l'eau. Cette solution s'altère et devient bleue.

Les oxydes de molybdène sont :

MoO (protoxyde) Mo^2O^3 (sesquioxyde) MoO^2 (bioxyde) MoO^3 (acide molybdique).

Les trois derniers sont les plus importants. L'hydrate de sesquioxyde se forme sous l'action réductrice du zinc placé dans une solution de molybdate acidulée par l'acide chlorhydrique. L'amalgame de sodium fournit le même oxyde, quoique plus lentement. La liqueur, d'abord bleue, devient rouge brun, puis noire. Les disso-

lutions des sels de sesquioxyde sont noires ou de couleur pourpre.

Le bioxyde s'obtient par voie sèche, en réduisant l'anhydride molybdique par un mélange à volumes égaux de carbone et d'anhydride carbonique ou en calcinant en vase fermé du molybdate d'ammonium. Ce sont des paillettes rouge cuivre insolubles dans l'eau, dans les alcalis et dans les acides non oxydants. A l'état hydraté, il s'obtient soit en décomposant par l'eau le tétrachlorure de molybdène, soit en faisant digérer de l'acide molybdique en présence du cuivre dans l'acide chlorhydrique. L'hydrate est gélatineux, rougeâtre et très oxydable; il se dissout dans les acides en formant des solutions rouges. Par sa combinaison avec l'acide molybdique, il forme des sels que l'on a pris pour des oxydes intermédiaires, tel que l'oxyde bleu.

Tous ces oxydes et sels se transforment sous l'action des oxydants en anhydride molybdique. L'anhydride molybdique est une poudre blanche qui se forme aussi dans le grillage modéré du sulfure naturel. Elle est très peu soluble dans l'eau, un peu soluble dans les acides, très facilement soluble dans les alcalis et dans l'ammoniaque. Cet acide déplace l'acide carbonique des carbonates même au-dessous de 100°. Il se volatilise au rouge et est réduit par l'hydrogène et par le charbon. Avec les acides phosphorique, arsénique, silicique, il forme des composés très intéressants au point de vue analytique. L'acide chlorhydrique gazeux se combine à l'anhydride molybdique pour donner un composé sublimable $MoO^3.2HCl$.

Les molybdates ressemblent beaucoup aux chromates ; mais les molybdates normaux du type $MoO^3.MO^2$ sont

très difficiles à obtenir. Les sels qui se préparent le plus facilement sont des sels acides contenant jusqu'à 10 molécules d'acide. Le molybdate d'ammonium ordinaire, a pour formule $7MoO^3 3Am^2O + 4H^2O$. La plupart des molybdates métalliques sont insolubles et quelques-uns servent au dosage du molybdène.

Les phospho, arsénico et silico-molybdates sont encore moins solubles, surtout en liqueur acide.

Le soufre se combine au molybdène pour produire deux sulfures MoS^2, analogues à la molybdénite et MoS^3 trisulfure. En calcinant le trisulfure à l'abri de l'air et à très haute température, on obtient MoS^2. Le trisulfure prend naissance quand on décompose par un acide les solutions de sulfomolybdates, que l'on prépare en traitant par l'hydrogène sulfuré les solutions de molybdates ou en dissolvant l'acide molybdique dans des sulfures alcalins.

Alliages. — Des alliages de fer et de molybdène ont été préparés en réduisant le molybdate ferrique par l'hydrogène. Ces alliages sont magnétiques, peu solubles dans les acides. M. Williams a obtenu un carbure double Fe^3CMo^2C sous la forme de cristaux semblables de l'antimoine, en chauffant du fer, de l'anhydride molybdique et du coke de pétrole. A l'aide du four électrique ou par l'aluminothermie, on a pu préparer, outre les alliages de fer, ceux de chrome, de nickel, de cobalt, etc., en réduisant le mélange des oxydes.

Poids atomique. — Le poids atomique du molybdène, déterminé soit par réduction de l'anhydride molybdique par l'hydrogène, soit par l'action de ClH gazeux sur le molybdate de sodium, a été fixé à 96 par la Commission internationale des poids atomiques.

MINÉRAUX. — GISEMENTS. — MINES

(25). Minéraux. — Le molybdène se trouve dans un petit nombre de minéraux. Les plus riches sont la *mobybdénite* et la *wulfénite*.

Molybdénite. Sulfure de molybdène. Lamelles ressemblant au graphite, d'un gris plus bleuâtre; tachant les doigts, le papier et la porcelaine; laissant sur celle-ci une tache verte caractéristique. P. S. = 4,44 à 4,8. D = 1 à 1.5.

Granulites stannifères, syénites zirconiennes dans les terrains anciens, à l'état de mouches dans un quartz compact et laiteux, Corse, Saxe, Norvège, Suède, Cornouailles.

	ANALYSE		
	Altenberg Brandès.	Chester Seybert.	Bohüslan Svanberg et Struve.
Molybdène . . .	59.6	59.42	57.15
Soufre.	40.4	39.68	39.70
Gangue	»	»	3.14

Infusible. Colore la flamme en vert. Attaqué par NO^3H bouillant, forme masse blanche soluble en partie dans KOH.

Wulfénite (mélinose), molybdate de plomb. Cristaux jaunes un peu brunâtres : éclat gras rappelant celui de la cire. Lamelles rectangulaires ou octaèdres. P.S. = 6,3 à 6,9 — D = 3.

Couches ou filons dans les terrains supérieurs des calcaires de transition. Bleiberg, Forstenkirchen, Garmisch.

	Carinthie Parry.	Zacatecas Bergmann.	Phenixville Smith.
Acide molybdique . .	39.38	37.65	38.68
Oxyde de plomb . . .	60.35	62.35	60.48

Décrépite et fond facilement. Attaqué par ClH bouillant.

Molybdine, *Molybdènocre*. Acide molybdique produit d'altération de la molybdénite. Poudre ocreuse ou masses fibreuses. P.S. 4,49 à 4,5 — D = 1 à 2. Fusible au chalumeau. Très soluble dans ClH.

Tyrol, Suède, Chili.

Ilsémannite. Molybdate de molybdène, noir bleuâtre. Soluble dans l'eau.

Molybdurane. Molybdate d'urane

Molybdoferrite. Molybdate de fer.

Pétéraïte. Molybdate de fer et de cobalt.

Eosite. Vanadomolybdate de plomb — Leadhills (Ecosse).

(26). Gisements et mines. — Les principaux minerais exploités sont la molybdénite et la wulfénite.

On a signalé des gisements en France à *Chessy* et en Corse.

En Cornouailles, on rencontre le molybdène associé à l'étain et au cuivre. Malgré leur faible teneur, on a exploité pour molybdène les minerais encaissés dans les schistes chloritiques à l'est de l'*Invernenshire* à *Wheal Unity* et *Wheal Gorland* (Gwennap), à *Drakenwalls* et à *Calbectkell* dans le Cumberland.

En Bohême, les quartz stannifères de *Zinnwald* et de *Schlackenwald*, les minerais du *Mansfeld* renferment du molybdène. Heine [1] a trouvé dans les scories ferri-

fères provenant du traitement de ces minerais de cuivre, de 9 à 28 p. 100 de molybdène. Le molybdène se rencontre en Hongrie en petites masses contenant une certaine proportion d'argent et même d'or dans une argile filonienne. En Saxe, les gisements d'*Auerbach*, *Altenberg* et *Ehrenfridenhof*, où on a trouvé tant de minéraux, renferment de la molybdénite.

Le minerai a été signalé depuis longtemps en Norvège près d'*Arendal* et en Suède dans l'île d'*Ekholmen*, à *Gersdrunn*, concession de Colmar et *Lindœs* près d'Œdelfors. M. Cossa [1], à côté de la scheelite, a trouvé de la molybdénite en Italie, à *Traverselle* et à *Macchetto* (commune de Quittengo Biella). Au Portugal, ce minerai est associé au wolfram.

Aux Indes, il a été signalé à *Chutia Nagpur*. En Australie, à *Elsmore*, dans une mine d'étain.

De nombreux gisements ont été découverts aux Etats-Unis : *Haddam* et *Saybrook* (Connecticut), *Blue Hall Bay* (Maine), *Shutesburg* et *Burnfield* (Massachusetts) *Westmoreland* (New-Hampshire) : à New-Jersey, près de *Franklin Furnace* et près de *Warwich* (New-York).

La wulfénite se rencontre dans beaucoup de mines de plomb : en Saxe, à *Annaberg* et *Schneeberg*, en Bohême à *Przibram*, en Hongrie à *Rezbanya*, en Carinthie à *Bleyberg*, *Windich-Kappel* et *Schnarzenbach*, dans le Massachusetts à *Southampton*.

Dans le haut Mexique, on aurait exploité une mine de wulfénite.

Les mines actuellement exploitées sont en Australie, à Elsmore, en Suède dans l'île d'*Ekholmen* et en Norvège à *Hovland*.

L'île d'Ekholmen se trouve au sud-est de la Suède,

dans l'archipel de Westerwik, à 20 milles au nord de la ville du même nom.

L'île est formée de gneiss à amphibole et de schistes micacés que recoupent 7 filons distincts, ayant de 0,15 à 0,50 de large. En un point, 4 de ces veines se réunissent et forment un amas de $1^{m},50$ de large. Le remplissage est composé de molybdénite, oxyde de molybdène et pyrite de cuivre dans une gangue de quartz et de feldspath. Les gîtes ont 90 mètres de longueur reconnue et ont déjà été explorés sur 10 mètres de profondeur. La molybdénite très pure se trouve parfois en amas pesant jusqu'à 1600 grammes; quand elle est plus disséminée, on arrive à la trier assez facilement. Dans l'été de 1880, entre le 2 juin et le 2 octobre, trois hommes ont extrait 600 kilogrammes de molybdénite pure et environ 4000 kilogrammes de minerai de seconde qualité à 9 p. 100 de molybdène. Il n'existe ni apatite ni wolfram avec le molybdène. Les minerais exportés en Allemagne y ont été vendus 20 francs le kilogramme, d'après MM. Fuchs et de Launay[1].

Il est à noter qu'en 1896, la Norvège a exporté 4 tonnes de molybdénite valant 6000 francs, et en 1897, 2 tonnes valant 3000 francs. 15 ouvriers étaient employés pour l'extraction en 1896 et 9 seulement en 1897.

De nouveaux gisements ont été signalés en Norvège dans le district de *Stedevidner*. Ils se trouvent sur le sommet et à flanc d'une montagne de 850 mètres, située dans la vallée de la rivière d'*Oasdalen*, à 4 kilomètres du lac d'*Ordensdaal*. Trois filons ont déjà été reconnus et des galeries creusées dans la montagne à l'aide de perforatrices à air comprimé, que l'on actionne au moyen de

la force empruntée à la rivière d'Oasdalen. Les travaux commencés permettront de retirer 1 000 tonnes par an à 50 p. 100 de molybdénite. Le prix de l'extraction d'une tonne sera de 500 francs environ. Le minerai sera transporté par une route carrossable de la mine au lac, en bateaux sur le lac et du lac jusqu'au port d'*Egersund*, moitié par route, moitié par voie ferrée. Le prix du transport serait de 25 francs par tonne environ.

Aux Etats-Unis, les deux principaux gisements de molybdénite et de wulfénite sont situés près de *Crown Point* (Chelan, Co. Washington) et à *Cooper* (Washington, Maine).

(27). Traitement mécanique. — Les minerais sont enrichis d'abord par un triage à la main et, comme la molybdénite se présente souvent en larges lamelles, un simple triage ou un lavage suffit pour obtenir du minerai très pur comme dans le traitement du graphite.

Mais la molybdénite est souvent associée au quartz dans les roches acides; avec la gangue se trouvent des sulfures et des arséniures métalliques. Le triage ne suffit pas et il est nécessaire de recourir à des procédés mécaniques ou électrostatiques pour éliminer le plus possible la silice, l'arsenic et le phosphore.

M. Wells, de Kingston (Ontario), a imaginé un procédé d'enrichissement mécanique fort original. Il est fondé sur la plasticité de la molybdénite. Quand on introduit le minerai renfermant de la molybdénite entre les cylindres d'un broyeur, la gangue se brise en fines poussières, tandis que les lamelles de molybdénite s'aplatissent sans se pulvériser. Le produit, au sortir du lami-

noir, est reçu sur un tamis sans cesse agité. La gangue traverse le tamis en entraînant une faible quantité de molybdénite et sur le tamis reste la presque totalité des lamelles. On a retiré par ce procédé, d'un minerai à

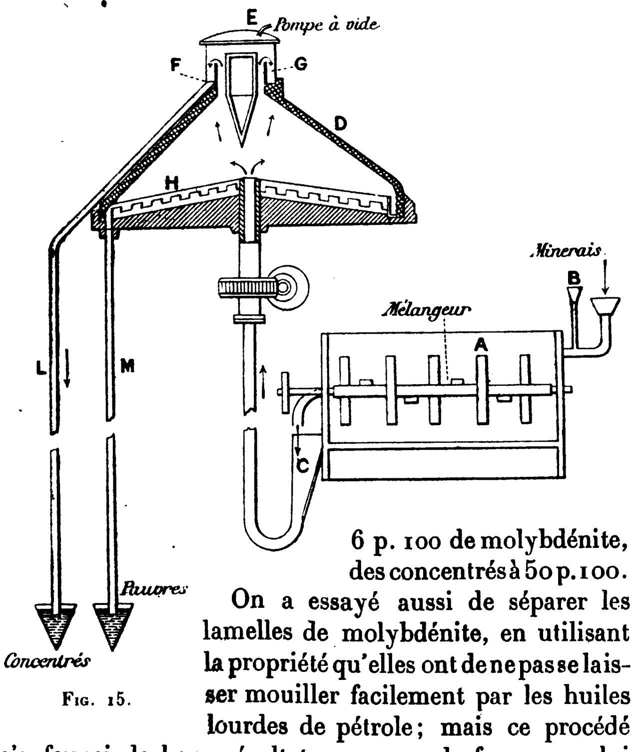


Fig. 15.

6 p. 100 de molybdénite, des concentrés à 50 p. 100.

On a essayé aussi de séparer les lamelles de molybdénite, en utilisant la propriété qu'elles ont de ne pas se laisser mouiller facilement par les huiles lourdes de pétrole; mais ce procédé n'a fourni de bons résultats que sous la forme que lui a donnée M. Elmore[1]. Il repose sur les trois faits suivants : l'huile ajoutée à un mélange d'eau et de minerai broyé adhère au minerai; cette adhérence est augmentée

par l'addition d'un acide; enfin, sous l'action du vide, les bulles de gaz qui se dégagent de l'eau s'attachent aux particules minérales enduites d'huile et les aident à flotter.

L'appareil est formé essentiellement comme le montre la fig. 15 d'un mélangeur, toutes les palettes tournent à une vitesse de 30 à 40 tours par minute et où sont agités les minerais broyés avec l'huile et l'acide introduits par B. Le mélange s'écoule par C et, sous l'action d'un vide partiel produit en E, s'élève dans le récipient D. Les lamelles de molybdénite sont entraînées jusqu'en G et passent par F dans le tube L; les autres portions du minerai, agitées par les palettes H pour rendre la séparation plus complète, s'écoulent en M. Les tubes L et M sont plus longs que le tube C, dont la longueur n'excède pas 9^m; ils forment par suite les longues branches d'un siphon et les produits s'écoulent automatiquement. Les résultats suivants ont été obtenus :

Minerais traités par le *Vaccum flotation process*	TENEUR EN MOLYBDÈNE			Extraction p. 100
	Minerai	Concentrés	Pauvre	
Molybdénite avec gangue feldspathique	3.40	40.80	2.25	93.2
Molybdénite avec magnétite et grenats	2.30	51.57	0.06	98.1

Les procédés de lavage échouent, parce que les remous entraînent les lamelles de molybdénite.

La séparation électromagnétique, telle que nous l'avons décrite pour le wolfram, peut s'appliquer dans le cas où la molybdénite se trouve mélangée à des minerais même faiblement magnétiques; mais il n'en est pas de même quand tous les constituants du minerai sont indifférents au point de vue magnétique. M. Blacke de Kansas a songé alors à appliquer à ces minerais un autre procédé de séparation et il a réalisé avec ses collaborateurs MM. Morscher et Swarte, ingénieurs à Denver (Colorado), un appareil permettant de trier les minerais qui ne possèdent aucune susceptibilité magnétique et qui sont de densités voisines ou difficiles à séparer par lavage. Leurs premiers brevets furent pris en février 1901 (P. S. U. n° 668791 et 668792) et leur machine fonctionna l'année suivante à Denver, à la Colorado Zinc Company. Elle servit à trier des minerais mixtes de *Joplen* (Missouri-Kansas).

Le principe de cette machine est le suivant : Le minerai électrisé par influence tombe sur l'armature d'un grand condensateur. Au moment du contact, son électricité change de signe et les particules sont alors repoussées, mais de manière différente, suivant leur conductibilité. Une cloison permet de séparer les poussières dont la chute a été modifiée.

Pour réaliser ces conditions, le minerai en poudre tombe sur une courroie en caoutchouc *A*, mue par deux poulies *B* et *C* et mise en relation avec le sol. Audessus de la courroie, se trouve une tôle *E* reliée au pôle positif d'une machine électrostatique qui la met au potentiel de 20000 volts environ. Le minerai ainsi chargé négativement par influence tombe sur la lame positive *b* d'un condensateur. A ce moment, l'électri-

cité des grains est changée de signe et les grains sont repoussés par la lame *b*, mais ils le sont d'autant moins que leur conductibilité est plus faible et que par suite le changement de signe est plus lent. La chute des poussières mauvaises conductrices n'est pas

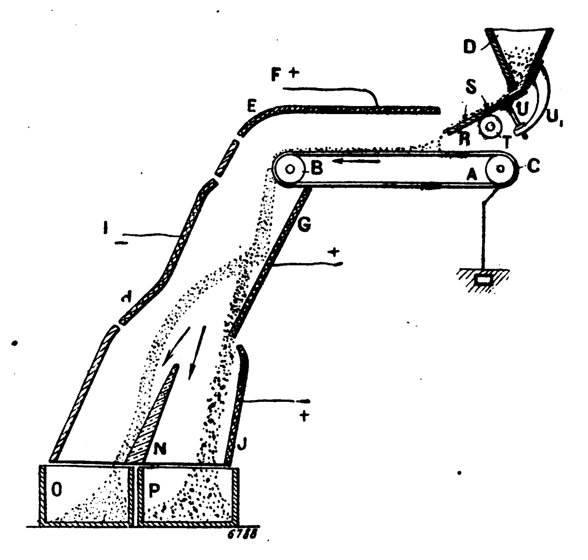


Fig. 16 (d'après M. Korda).

sensiblement modifiée alors que les autres sont vivement écartées. A l'aide d'une cloison *N*, on sépare les deux jets et les poudres se classent d'après leur conductibilité en *O* et en *P* (fig. 16).

Le défaut de cette machine est d'être encombrante ; sa longueur est de 7 mètres sur une hauteur de 2 mètres et une largeur de 1 mètre. Aussi convient-il de citer,

quoiqu'il n'ait pas été encore appliqué à la molybdénite, le procédé de M. Negreano[1]. Son appareil sépare les poussières d'une manière très élégante. Les manipulations auxquelles les poussières sont soumises les ont électrisées par frottement; au sortir du broyeur, les grains tombent sur un appareil analogue à un condensateur à anneau de garde. L'anneau est relié au pôle négatif et le disque intérieur au pôle positif d'une machine électrostatique. Les grains chargés positivement se portent à la périphérie et les autres restent à l'intérieur.

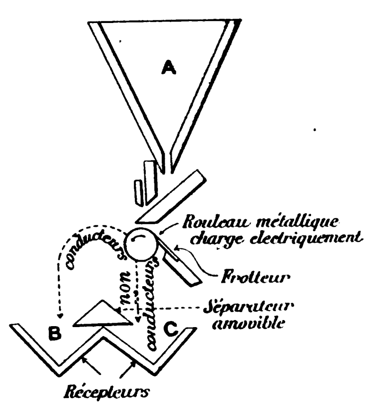


Fig. 17.

Dans une nouvelle machine, M. Blacke a remédié aux défauts que nous avons signalés. Les minerais broyés grossièrement sont séchés aussi parfaitement que possible et versés en *A* (fig. 17). Ils s'écoulent sur un rouleau métallique chargé au potentiel de 350000 volts; l'électricité acquise par les particules conductrices à la suite des frottements est neutralisée instantanément et les particules se chargent de la même électricité que le rouleau; elles sont par suite repoussées et retombent plus loin en *B*. Les particules non conductrices ne s'éloignent pas sensiblement du rouleau et tombent en *C*. Un séparateur amovible permet de régler la chute des diverses particules. La machine presque entièrement en

bois possède les dimensions $3^m, 60 \times 3^m, 60 \times 2^m, 10$ et peut traiter 12 tonnes en vingt-quatre heures. La machine d'induction n'exige que la force d'un cheval.

Les gangues, les roches, le quartz et la blende ne sont pas conductrices, alors que la plupart des autres sulfures et, entre autres, la molybdénite sont bons conducteurs.

Voici, à titre d'exemple, les résultats publiés par M. Wells[1] : Un minerai renfermant : pyrrhotite 50 p. 100, pyrite 10 p. 100, molybdénite 6,5 p. 100 quartz et mica 33, 5 p. 100, a été passé au laminoir, puis au crible; il a fourni un minerai à 55 p. 100 de molybdénite. Après la séparation magnétique, on obtenait un minerai à 90 p. 100.

(28). Traitement chimique. — La molybdénite est parfois assez pure pour être traitée directement et réduite au four électrique, en vue de préparer des ferro-molybdènes ; mais souvent aussi, il est nécessaire de préparer l'acide molybdique, afin d'éliminer les matières étrangères qui introduiraient dans les aciers des impuretés dangereuses, telles que le phosphore, l'arsenic ou l'étain.

Molybdénite. — On grille la molybdénite d'après la méthode de Berzélius, après avoir réduit le minerai en poudre fine et en ayant soin de ne pas dépasser 500° (rouge naissant). On obtient ainsi une poudre jaune sale, que l'on traite par l'ammoniaque étendue. Après filtration au filtre-presse, la liqueur ammoniacale est évaporée. On recueille l'ammoniaque pour pouvoir la faire servir à de nouveaux traitements. Pendant la concentration, des impuretés se déposent ; on filtre à nou-

veau, s'il est nécessaire, et on concentre encore après avoir ajouté un peu d'ammoniaque.

Le molybdate ainsi obtenu contient encore de l'acide phosphorique, de la silice et du cuivre.

Svanberg et Struve ont proposé d'ajouter à la solution concentrée du carbonate de potasse et d'évaporer à siccité. L'alumine et l'oxyde de cuivre sont enlevés par filtration s'il est nécessaire; il faut alors concentrer et évaporer à siccité. Dans tous les cas, le résidu est fondu à l'abri de l'air avec du soufre. Après fusion, on concasse la masse et on la traite par l'eau chaude, puis par une solution étendue et chaude de carbonate de potassium, jusqu'à ce que les eaux de lavage soient claires; il reste une masse noire de sulfure de molybdène débarrassé de phosphore et d'arsenic si on a calciné à haute température.

On pourrait encore débarrasser l'acide molybdique du phosphore, par sublimation ou mieux encore en le chauffant à 300° dans un courant d'acide chlorhydrique. La chlorhydrine molybdique serait recueillie dans l'eau et cette solution chauffée laisserait distiller de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'arsenic.

WULFÉNITE. — Le procédé d'Elbers permet d'opérer sur plusieurs kilogrammes de minerai. On attaque le molybdate de plomb par l'acide sulfurique concentré; l'emploi des grands récipients en silice fondue rend ce mode d'attaque facile. Il faut agiter constamment la masse : quand les fumées blanches d'anhydride sulfurique commencent à apparaître, on arrête le feu. Après refroidissement on traite par l'eau; le sulfate de plomb reste insoluble et, dans la solution qui est bleue, se trouve tout le molybdène. On oxyde avec de l'acide ni-

trique, puis on évapore à sec et on chasse les acides. En reprenant par l'eau, on dissout la presque totalité des acides phosphorique et arsénique et un peu d'acide molybdique.

Dans le cas où, sans chercher à obtenir l'acide molybdique on veut préparer un produit pour le réduire au four électrique, on doit se servir non d'acide nitrique, mais d'acide chlorhydrique qui réduit encore le molybdène et permet d'éliminer la totalité de l'arsenic. Le phosphore dans ce cas est plus complètement dissous.

Christl fond la wulfénite pulvérisée finement avec son poids de carbonate de sodium dans un creuset de fer ou un creuset de Hesse. Dans ce dernier cas, il ajoute à la matière de la limaille de fer pour réduire l'oxyde de plomb et empêcher ainsi la perforation du creuset. Il se forme de l'oxyde de plomb ou du plomb et du molybdate de sodium, que l'on dissout et qu'on évapore à siccité en présence de l'acide nitrique.

Ce procédé peut être appliqué en grand dans un four à réverbère, en ajoutant du charbon pour recueillir le plomb à l'état métallique. La scorie est chauffée ensuite en flamme oxydante, afin de transformer tout le molybdène en molybdate de soude. Cette manière d'opérer est identique à celle de M. Herrenschmidt[1] pour le traitement de la vanadinite.

Il nous semble que l'on pourrait attaquer la wulfénite avec le bisulfate de soude comme on le fait pour la vanadinite. Le mélange de sulfate et de molybdate de sodium serait évaporé à sec, chauffé à 300°, puis calciné avec du charbon et un peu de soufre. On obtien-

drait ainsi, comme dans la méthode de Svanberg et Struve, du sulfure de molybdène pur.

Wœhler a imaginé un autre mode de traitement de la wulfénite, qui peut présenter lui aussi un certain intérêt. Il consiste à fondre le molybdate de plomb avec son poids de flux noir et autant de soufre. On dissout dans l'eau le sulfomolybdate de potassium formé et on le décompose par de l'acide chlorhydrique jusqu'à précipitation totale du trisulfure de molybdène.

Récupération du molybdène dans les résidus d'analyses des matières phosphatées. — Le meilleur procédé est celui indiqué par Debray. On précipite tout l'acide molybdique des liqueurs avec une quantité suffisante d'acide phosphorique. Le phosphomolybdate obtenu est lavé par décantation et dissous dans un excès d'ammoniaque. On ajoute ensuite à la liqueur du chlorure de magnésium que l'on peut mettre en léger excès. Le molybdate d'ammonium reste en solution, tandis que le phosphore se précipite à l'état de phosphate ammoniacomagnésien ; après quelques cristallisations, on obtient du molybdate d'ammonium très pur.

L'anhydride molybdique ne peut pas être réduit au four électrique, à cause de sa grande volatilité ; il doit être transformé au préalable en oxyde rouge ou gris qui, lui, est fixe ou en molybdénite. Aussi est-ce ce dernier composé qui est traité au four électrique. La réduction est facilitée en présence de chaux. On obtient des ferromolybdènes de différentes teneurs, que l'on affine en les chauffant au contact de bioxyde de molybdène. On les enrichit ainsi et on peut même arriver à obtenir du molybdène presque pur, comme l'a montré M. Moissan[2].

Dans le tableau ci-dessous se trouve indiquée la composition de quelques alliages industriels.

Constituants.	FERROMOLYBDÈNES			Nickelomolybdène.
	Ordinaire.	Affiné.	Riche.	
Molybdène . .	52.30	52.00	80.80	75
Fer.	45.5	46.4	16.79	2
Carbone. . .	1.87	0.34	2.27	1
Silicium . . .	0.17	0.09	0.11	0.5
Soufre . . .	0.03	0.01	0.02	»
Phosphore . .	0.03	0.009	0.007	»
Nickel. . . .	»	»	»	21.5

D'après l'U. S. G. S. la production du minerai de molybdène en 1903 aurait été de 795 tonnes valant 104125 francs. En 1904, la production se serait brusquement abaissée.

Cours. — Actuellement, la molybdénite est vendue à raison de 4 fr. à 4 fr. 50 le kilogramme avec une teneur minimum de 98 p. 100 de sulfure. La consommation mondiale de minerai oscille entre 100 et 400 tonnes.

La wulfénite serait cotée au prix de 6 dollars par unité de molybdène. En admettant une teneur moyenne de 25 p. 100 de molybdène, 2000 livres américaines vaudraient 150 dollars.

Les ferromolybdènes sont vendus à raison de 12 à 15 francs le kilogramme de molybdène pur.

EMPLOI ET USAGES

(29). Emploi en métallurgie. — Cet emploi est relativement récent ; il était tout naturel qu'on essayât l'influence de cet élément sur les aciers. Le premier, M. Hadfield[2], à la suite d'un remarquable mémoire sur les aciers au tungstène, a étudié le rôle du molybdène. D'après ce savant industriel, l'action du molybdène est quelque peu semblable à celle du wolfram ; mais une teneur bien moindre en molybdène suffit pour produire le même effet.

Ces observations ont été confirmées par les recherches de M. Guillet[2]. L'étude micrographique des aciers doux à 2 p. 100 de carbone montre, dans les aciers de 0,5 à 1 p. 100 de molybdène, de la perlite plus déliée que dans les aciers ordinaires au carbone. Pour une teneur de 2 p. 100 de molybdène, la perlite se divise encore plus ; à 5 p. 100, la perlite a disparu ; elle est remplacée par un semis très ténu d'aspect vermiculaire. Pour des teneurs supérieures en molybdène, l'aspect reste le même.

Les aciers durs à 0,7 p. 100 de carbone fournissent des micrographies où la perlite est très divisée ; des grains blancs de constituant spécial apparaissent pour une teneur de 1,2 p. 100 et ils augmentent de dimensions avec la teneur en molybdène. Ce constituant spécial, d'après M. Guillet, serait un carbure, parce que le point où il apparaît dépend de la somme C+Mo, parce qu'il possède certaines propriétés de la cémentite, et enfin, qu'il peut apparaître par simple cémentation d'un acier perlitique.

Au point de vue mécanique, les aciers perlitiques à faible teneur en molybdène possèdent une charge de rupture plus élevée que les aciers au carbone, tout en conservant des allongements et des strictions remarquables. Plus durs que les aciers ordinaires, ils ne sont pas plus fragiles. Les aciers à constituant spécial sont au contraire très durs, mais très fragiles; leur résistance et leur limite élastique restent très élevées alors que leurs allongements diminuent.

Ces aciers au molybdène sont préparés au creuset et leur métallurgie est semblable à celle des aciers au tungstène ou au chrome. On se sert des ferromolybdènes, des ferrochromomolybdènes ou des ferronickelomolybdènes, suivant la nuance de l'acier que l'on désire obtenir.

On s'est servi au début des aciers au molybdène comme aciers à outils, puis on les a abandonnés à cause de leur prix. On a ensuite employé le molybdène avec le tungstène, le molybdène ajouté augmentant un peu la puissance de coupe.

Les aciers au molybdène seraient supérieurs aux aciers au tungstène comme aimants permanents. La teneur en molybdène varie dans ces aciers de 3 à 4 p. 100.

Enfin, on a proposé, d'après M. Ohly [1], de se servir des aciers à faible teneur en molybdène pour les chaudières à haute pression (torpilleurs), les arbres d'hélice, les bielles et les obus. L'addition de 1 p. 100 de molybdène aux aciers chromés les plus durs permettrait de les travailler facilement, ce qui est très intéressant pour la fabrication des blindages et des obus.

M. Moissan [2] a proposé d'employer le molybdène en métallurgie comme désoxydant et cet emploi serait très

avantageux si le métal n'était pas aussi coûteux. Le molybdène présenterait, sur le manganèse et l'aluminium, l'avantage :

1° De fournir un acide volatil, l'acide molybdique, qui se dégagerait immédiatement à l'état gazeux, en brassant toute la masse;

2° Employé en léger excès, de laisser dans le bain un métal aussi malléable que le fer et pouvant se tremper comme lui.

(30). Usages divers. — Le molybdène est utilisé depuis longtemps dans les laboratoires et, en particulier, dans les laboratoires des métallurgies et des fabriques de phosphates pour le dosage du phosphore. C'est, en dehors de la métallurgie, son principal débouché. On s'en est servi aussi pour obtenir des couleurs jaunes en céramique.

Enfin, comme nous l'avons vu, le molybdène commence à être employé dans l'éclairage électrique, par incandescence en même temps que le tungstène. La Société Auer a préparé des lampes avec filament de molybdène et a déposé, le 15 mars 1906, une demande de brevet en Autriche. Comme pour le tungstène, on préparerait une pâte avec les oxydes inférieurs et, après passage à la filière, les filaments seraient séchés, calcinés à l'abri de l'air et à basse température, puis chauffés dans le vide à l'aide du courant électrique. Les lampes, établies pour des tensions variant de 100 à 120 volts, pourraient supporter sans détérioration de fortes variations de tension. Elles fourniraient une lumière très blanche, avec une dépense de 1 watt par bougie. Leur intensité lumineuse serait de 60 ou 80 bougies.

Signalons, pour terminer, l'utilisation de quelques sels de molybdène en photographie. Dans le virage au palladium, on se sert du molybdate d'ammoniaque. Les épreuves, lavées pendant cinq minutes, sont plongées dans une solution de chlorure de sodium, puis dans un mélange formé de :

Chlorure de palladium et de potassium.	1
Molybdate d'ammonium	10
Acide citrique	10
Eau	2500

L'emploi du molybdène pour l'obtention des bleus a été proposé par M. Namias[1]. Une solution nitrique ou chlorhydrique d'acide molybdique, additionnée d'un sulfite alcalin en excès, devient bleue surtout en présence de la lumière. Si, dans cette liqueur bleue, on plonge une image obtenue sur papier au bromure, l'image prend peu à peu une coloration bleue. Au bout d'un quart d'heure, elle est d'un bleu intense, et après lavage et dessiccation, l'épreuve est d'une couleur bleue violette très agréable et meilleure que celle due au ferrocyanure de fer. M. Namias attribue la formation de cette coloration bleue à l'action catalytique de l'argent de l'image sur le bain. Mais une difficulté s'oppose à l'emploi actuel de ce procédé : le reste de l'épreuve n'est pas d'un blanc pur, et, sous l'influence de la lumière, la coloration augmente encore. Les substances qui sont restées sur le papier ne peuvent pas être enlevées par lavage.

CHIMIE ANALYTIQUE

(31). Recherche qualitative. — Au chalumeau en flamme oxydante, l'acide molybdique se volatilise; le charbon se recouvre en même temps d'une poudre cristalline jaune, qui redevient blanche à froid. En flamme réductrice, il se forme du molybdène métallique. De l'acide molybdique, chauffé en flamme oxydante avec un peu d'iodure de soufre sur une plaque de plâtre, produit un *enduit bleu d'outremer*.

Pour la recherche microchimique du molybdène à l'état de molybdate alcalin, on ajoute à la solution acidifiée par l'acide nitrique un peu de phosphate de sodium : il se forme un dépôt jaune de phosphomolybdate. On peut encore à la solution molybdique ajouter de la soude en excès, puis un petit fragment de sulfate de thallium ; il se produit un précipité de molybdate thalleux, cristallisé en tablettes hexagonales très minces et en aiguilles groupées en étoiles (fig. 18). La limite pour la formation instantanée de ce précipité est de 1/5 000. Les sels de plomb permettent de déceler aussi le molybdène.

Fig 18 (d'après l'*Encyclopédie chimique.*)

La recherche qualitative du molybdène est fondée sur la réduction des solutions chlorhydriques par le zinc; la solution devient brune, grise ou bleue, suivant la concentration des réactifs et la durée de la réaction. L'hydrogène sulfuré dans les solutions alcalines de molybdates produit une belle couleur rouge rubis, due à la formation d'un sulfomolybdate. Au contraire, si on

acidifie les solutions de molybdates et qu'on les traite par de l'eau oxygénée, on aperçoit une coloration jaune qui se rassemble dans l'éther et qui est due à la formation d'un permolybdate. Les réducteurs, chlorure stanneux, hypophosphite de sodium, ajoutés aux solutions acides donnent une coloration bleue. Enfin, on peut produire facilement des vapeurs rouges de pentachlorure en mettant dans un petit tube un fragment de molybdate, du perchlorure de phosphore, puis en chauffant doucement.

(32). Séparation et dosage. — Le molybdène est dosé quantitativement à l'état de :

MoO^2 bioxyde, facteur pour MoO^3, 1,044 pour Mo : 0,6955
MoO^3 anhydride molybdique pour Mo : 0,666.
MoS^2 sulfure, facteur pour MoO^3, 0.9616 — pour Mo : 0,5992.
$CdMoO^4$ molybdate de cadmium pour MoO^3, 0,531 ; — pour Mo, 0,35139.

La grande difficulté que présente le dosage du molybdène est la volatilité de l'anhydride molybdique, qui est le dernier terme auquel on arrive, comme dans le cas du tungstène ; aussi a-t-on souvent recours à son dosage volumétrique, dont nous exposerons la méthode après avoir indiqué les précautions à prendre pour préparer les différents composés destinés au dosage.

Le bisulfure obtenu par action directe de l'hydrogène sulfuré dans les solutions acidifiées des molybdates alcalins ou par neutralisation des solutions de sulfomolybdates, est lavé avec soin pour le débarrasser des alcalis fixés, redissous à nouveau dans le sulfure d'ammonium, reprécipité et lavé encore. On le calcine en creuset fermé, ou on le chauffe en nacelle tarée dans un

courant d'hydrogène au rouge faible, puis pendant quelques minutes au rouge vif. D'après M. Carnot[1], le produit final aurait pour formule Mo^2S.

Le dosage à l'état de MoO^2 que l'on effectue en chauffant le molybdate mercureux dans l'hydrogène au rouge faible n'est pas aussi précis.

Le molybdate de cadmium doit être précipité en liqueur aussi neutre que possible et lavé avec de l'eau chaude. Il convient de calciner le filtre à part et de peser deux fois le produit calciné, après l'avoir arrosé de NO^3H.

Le procédé de séparation de l'acide molybdique imaginé par Debray[1] et mis au point par M. Péchard[1] permet de séparer et de doser facilement le molybdène. Les molybdates alcalins chauffés à 440° dans un courant d'acide chlorhydrique se transforment en chlorure; l acide molybdique se combine à l'acide chlorhydrique pour former une chlorhydrine qui se volatilise sous forme d'aiguilles blanches solubles dans l'eau. En évaporant leurs dissolutions à 115° jusqu'à poids constant, on dose aisément l'acide molybdique.

Le dosage volumétrique du molybdène peut être réalisé soit par la méthode iodométrique de MM. Mauro et Danesi[1], soit par le vieux procédé de Pisani plus ou moins modifié. La première méthode est fondée sur la réaction suivante :

$$MoO^3 + 2HI = MoO^2I + I + H^2O$$

L'iode mis en liberté est dosé à l'hyposulfite de sodium 1 p. d'iode = 1.1338 de MoO^3 ou 0,752 de Mo. La prise d'essai en molybdate ne doit pas dépasser $0^{gr},5$ et la réduction doit être faite en tube scellé ou en flacon

bien bouché que l'on chauffe dans l'eau bouillante pendant une heure et demie.

Le procédé de Pisani[1] est fondé sur la réaction du zinc sur une solution chlorhydrique d'acide molybdique. Il se forme un mélange de sesquioxyde et de protoxyde. Si on opère en présence de l'air, tout le protoxyde est ramené à l'état de sesquioxyde. On titre le sesquioxyde au moyen du permanganate de potassium, qui le ramène à l'état d'acide molybdique; à partir de ce moment, une goutte de permanganate colore la liqueur en rose.

La séparation du molybdène d'avec les autres métaux est assez facile. Le molybdène se sépare très bien des alcalis et du magnésium au moyen de l'azotate mercureux, — des alcalinoterreux par une fusion avec les carbonates, le molybdène reste en solution et les carbonates terreux sont filtrés, — des métaux précipitables par l'ammoniaque et le sulfure d'ammonium, du titane, du tantale et du colombium par le mélange de ces deux réactifs qui donnent naissance à un sulfomolybdate soluble, — des métaux non précipitables par l'hydrogène sulfuré en solution acide, du phosphore, de l'arsenic et du tungstène par l'emploi de ce gaz.

Minerais. — Molybdénite. — Dans les échantillons purs, il suffit de doser le soufre. La méthode de M. Jannasch[1] permet de déterminer très rapidement la valeur d'un minerai. La molybdénite, finement pulvérisée, est grillée dans une nacelle de platine à l'intérieur d'un tube à combustion où l'on fait passer un courant d'oxygène au rouge naissant. On évite de chauffer jusqu'à 500° pour ne pas volatiliser l'anhydride molybdique. Les gaz traversent de l'eau oxygénée ou mieux une colonne

d'acide chlorhydrique bromé. L'acide sulfurique est dosé à l'état de sulfate de baryum.

On reprend par l'ammoniaque le résidu du grillage et on dose la gangue à part. L'acide molybdique est dosé dans la liqueur ammoniacale par l'un des procédés indiqués. C'est à ce cas surtout que s'applique le procédé d'entraînement de l'acide molybdique par l'acide chlorhydrique.

WULFÉNITE. — Le minerai est fondu au bisulfate de potassium en ayant soin, si l'on se sert d'une capsule de platine, de recouvrir les parois de cette dernière d'une couche de bisulfate. En reprenant par l'eau chaude, le molybdène et les métaux passent en solution, la silice et le plomb restent dans le résidu. Les sulfures précipitables en solution acide sont éliminés par l'hydrogène sulfuré. Le précipité des sulfures est épuisé par le sulfure de sodium étendu et froid, afin de ne pas dissoudre le cuivre. Le sulfomolybdate est ensuite décomposé par un acide.

On peut encore fondre le minéral porphyrisé avec cinq parties du mélange des carbonates alcalins, en ayant soin de chauffer en flamme oxydante. Quand la fusion est complète, on chauffe pendant un quart d'heure et on reprend la masse froide par l'eau bouillante. Le molybdène est dissous à l'état de molybdate alcalin et peut être précipité soit à l'état de molybdate mercureux, soit à l'état de molybdate de cadmium. Dans le résidu, se trouvent le plomb et le fer que l'on dose par les procédés connus, après avoir dissous le résidu par l'acide nitrique.

Produits d'art. — ACIDE MOLYBDIQUE. — Les impuretés que l'on peut rencontrer dans l'acide molybdique

sont des sels alcalins ou alcalinoterreux, de l'alumine, de l'acide tungstique, de la silice, de l'acide sulfurique, du phosphore et de l'arsenic; les trois dernières impuretés sont les plus dangereuses au point de vue métallurgique. La présence des autres diminue la valeur du produit.

Le procédé de dosage le plus précis dans ce cas consiste à enlever tout l'acide molybdique par un courant d'acide chlorhydrique à 400°. L'arsenic est éliminé en même temps. La liqueur chlorhydrique est distillée, tout l'arsenic passe à l'état de chlorure d'arsenic et l'acide arsénieux est dosé dans la liqueur provenant de la distillation par les procédés connus. Dans le tube, restent les autres impuretés que l'on pèse, s'il y a lieu. Par dissolution, on élimine les alcalis, le phosphore, l'acide sulfurique; la silice reste seule.

Acide phosphomolybdique. — Phosphomolybdates. — Les élégants procédés de Debray peuvent être généralisés.

On sépare l'acide phosphorique de l'acide molybdique en faisant passer sur un mélange d'acide phosphomolybdique et de chaux, chauffé au rouge naissant dans une capsule de porcelaine, d'abord un courant de H^2S, puis un courant de HCl. Il se forme de la molybdénite et de l'apatite cristallisées. Le chlorure de calcium en excès se dissout dans l'eau, l'apatite dans l'acide chlorhydrique; il reste le sulfure de molybdène pur.

Les phosphomolybdates alcalins sont dissous dans l'ammoniaque et traités par du nitrate d'argent ammoniacal. A l'ébullition, il se dépose d'abord du phosphate tribasique d'argent, puis du molybdate d'argent,

tous deux cristallisés. L'alcali reste dans la liqueur.

MOLYBDÈNE EN POUDRE. — Les impuretés que l'on peut rencontrer dans ce produit sont très nombreuses : oxydes inférieurs du molybdène, acide molybdique, silice, alumine, fer, carbone, arsenic, soufre et parfois tungstène.

Une prise d'essai de poids connu (2 grammes au moins) est placée dans un tube de platine et calcinée dans un courant d'oxygène. Le carbone est brûlé à l'état d'acide carbonique et recueilli pour dosage, dans du chlorure de baryum ammoniacal ; le molybdène sublimé à l'état d'anhydride molybdique se condense dans les parties froides. A l'aide d'un courant d'acide chlorhydrique, on entraîne l'arsenic et l'acide molybdique, que l'on sépare et que l'on dose comme nous l'avons vu plus haut. Le fer, le tungstène et la silice sont séparés et dosés d'après une des méthodes indiquées.

Si le dosage du carbone n'est pas nécessaire, on peut oxyder la poudre de molybdène par l'acide nitrique et peser après dessiccation à 200° pour évaluer la quantité d'oxygène renfermée dans la poudre. On dose ensuite le molybdène comme précédemment ou par précipitation à l'état de sulfure, après fusion avec un mélange de carbonate et de nitrate de sodium. On peut encore appliquer l'une des méthodes suivantes.

FERROMOLYBDÈNES, NICKELOMOLYBDÈNES. — ACIERS AU MOLYBDÈNE. — MM. Van Dyke Cruser et E. N. Miller[4] attaquent la prise d'essai en poudre ou en limailles fines par NO^3H. Ils traitent ensuite par SO^4H^2 pour chasser NO^3H. Le molybdène est précipité à l'état de sulfure et le précipité est débarrassé des impuretés qu'il a pu entraîner, en le traitant par les trois acides ClH,

NO^3H et SO^4H^2. On ajoute ensuite de l'ammoniaque en excès, on filtre et on titre par le permanganate. Quand l'acier ou l'alliage contient du tungstène, on ajoute de l'acide tartrique pour maintenir en solution l'acide tungstique. L'arsenic et l'étain sont dosés comme acide molybdique.

MM. Brearley et Ibbotson[1] dissolvent l'alliage par ClH et oxydent le fer par NO^3H. La liqueur acide est saturée exactement par le carbonate de sodium. Le précipité, qui contient tout le molybdène, est traité par une solution de soude caustique à chaud. Le molybdène, le tungstène, le chrome sont dissous avec un peu de silice. La solution alcaline est filtrée et neutralisée par ClH (il vaudrait mieux prendre NO^3H), puis additionnée d'une solution d'acétate de plomb avec de l'acétate d'ammoniaque ou de soude en excès pour neutraliser NO^3H libre. Le molybdène, le tungstène et s'il y a lieu le chrome sont précipités à l'état de sels de plomb. On lave le précipité avec de l'eau acidulée, puis à l'eau pure. On le sèche à 115° et on le pèse.

Pour séparer le molybdène des autres corps qui ont pu se précipiter, on redissout les sels de plomb calcinés dans ClH et on précipite la liqueur filtrée par H^2S. Le plomb et le molybdène sont seuls précipités et peuvent être séparés ensuite.

La méthode indiquée par M. Carnot[1] est plus rapide et plus exacte. Le métal est attaqué par l'acide chlorhydrique. S'il reste un résidu, on le traite par l'eau régale et on évapore à siccité l'eau régale d'abord, puis la liqueur chlorhydrique, afin d'oxyder le moins possible le fer. Le résidu sec est maintenu à 125° pour bien insolubiliser la silice. On le reprend par ClH concentré et on

élimine la silice insoluble par filtration. La liqueur chlorhydrique est traitée par l'hydrogène sulfuré, qui précipite le molybdène, avec du cuivre et de l'arsenic s'il y en a. Le précipité séché est calciné dans un creuset de Rose avec un courant d'hydrogène; le soufre en excès et le sulfure d'arsenic sont éliminés.

Le sulfure de molybdène est ensuite grillé à l'air, puis chauffé à très haute température; presque tout l'acide molybdique se sublime. En reprenant par NO^3H, on dissout l'oxyde de cuivre que l'on peut doser par électrolyse.

Le manganèse, le nickel et les autres métaux seraient dosés dans la liqueur chlorhydrique en concentrant au bain-marie pour chasser H^2S, puis en peroxydant le fer avec NO^3H. Après avoir évaporé à sec pour éliminer l'excès d'acide, on dissout dans l'eau chaude et on ajoute SO^4Am^2 pour précipiter le fer seul, comme nous l'avons vu.

Dosage volumétrique. — M. Kopp[1] a proposé une méthode rapide pour la détermination volumétrique du molybdène dans l'acier ou dans les ferromolybdènes. L'acier est attaqué par l'acide sulfurique, puis le produit de l'attaque est fondu dans le creuset même avec du bisulfate de potassium. La dissolution de la masse est réalisée à l'aide de l'eau chaude; à la solution claire et froide, on ajoute de l'ammoniaque (attaque 2^{cmc} de SO^4H^2, d. 1,58 pour 0^{gr}5 d'échantillon — 30 grammes de bisulfate fondu — 100 cc d'ammoniaque à 0,9). On transvase la solution et le précipité dans une capsule, on filtre et on prélève une quantité déterminée de la solution. On y ajoute 40 cm. d'acide sulfurique (1.58) et on fait couler la solution dans un réducteur formé d'un

tube rempli d'une colonne de zinc. La solution réduite est additionnée d'acide sulfurique et titrée au permanganate ($1^{cmc} = 0,003$ Fe). On fait un essai à blanc pour déterminer la teneur en impuretés du zinc. Le facteur 0.717 permet de déduire, de la teneur en trioxyde de molybdène provenant de la différence des deux lectures (liqueurs d'attaque et d'essai à blanc), la proportion en molybdène.

Dans le cas d'un ferromolybdène, il est nécessaire d'attaquer par l'acide nitrique concentré ; on fond ensuite avec du bisulfate, de manière à chasser entièrement l'acide nitrique et on opère comme ci-dessus.

Quand l'acier renferme du tungstène, la modification indiquée par M. Kopp ne convient pas. (Séparation des acides tungstique et molybdique par l'acide chlorhydrique au bain-marie.)

VANADIUM

DÉCOUVERTE. — DIFFUSION. — MÉTAL

(33). Découverte. — Le premier, Del Rio, professeur de minéralogie au Mexique, signala l'existence d'une substance métallique nouvelle dans un minerai de plomb de Zimapan, et Humboldt s'empressa d'envoyer à l'Institut de France un échantillon du précieux minerai. Collet-Descostils[1] l'analysa et n'y trouva que du chrome. Dans l'intervalle, Del Rio revenant sur sa première manière de voir, méconnut l'existence de l'élément qu'il avait cru trouver et qu'il avait nommé d'abord *panchrome* puis *érythronium* ou *érythrone*, ainsi que je l'ai montré[4].

En 1830, Sefström, directeur de l'Ecole des Mines de Fahlun, examinant une espèce de fer remarquable par son extrême ductilité, constata la présence d'une substance nouvelle, en proportion très faible. Il traita une plus grande quantité de fer et obtint en quantité suffisante un résidu qui renfermait l'élément inconnu. Avec une grande habileté, il le différencia du chrome et de l'uranium.

Reprenant de nouveau ses recherches à la fin de l'année 1830 dans le laboratoire de Berzélius, il traita les

scories d'affinage des fers d'Eckersholm préparés à l'aide des minerais de Taberg dans le Smaland, et réussit à en extraire une quantité suffisante du nouveau corps; après avoir indiqué le mode d'extraction, il nomma cet élément :

Comme le nom est indifférent par lui-même, je l'ai dérivé de Vanadis, surnom de Freya, principale déesse de la mythologie scandinave.

Le vanadium était découvert et son individualité reconnue d'une manière certaine. Quelque temps après, Wœhler retrouva cet élément dans le plomb brun de Zimapan.

Malgré le hasard heureux qui révéla à Del Rio l'existence d'un nouvel élément, tout le mérite de la découverte du vanadium revient à Sefström. Et Berzélius, en communiquant aux *Annales de Chimie et de Physique* les premiers résultats des recherches de Sefström, a eu raison de dire :

M. Sefström a donc rendu un service d'autant plus grand à la science, qu'il a découvert son métal, à travers beaucoup de difficultés, dans un produit minéral d'origine européenne, et qu'il est le premier qui ait mis son existence hors de tout doute.

(24). **Diffusion.** — Après la découverte de Sefström, on signale la présence du vanadium dans un très grand nombre de minerais. Kersten le trouve, en 1841, dans les schistes cuivreux du Mansfeld et de la Thuringe, Wœhler et Svanberg dans la pechblende de Joachimstahl, Schlutz, l'année suivante, dans deux minerais de fer de Temnitz (Silésie) et dans les scories

de Myslowitz, Bodemann dans une couche d'hydrate ferrique qui s'étend sur le versant nord-ouest du Harz, entre Steinlade et Haverloh.

Le vanadium existe dans un très grand nombre de minerais de fer, mais en très faible quantité, 0,1 p. 100 au plus, comme le montrent Kersten, Müller, Bœdecker. Beaucoup plus riche est le minerai de cuivre signalé dès 1839 par le lieutenant russe Schoubin et dont la teneur en vanadium atteint 4 p. 100. Ce minerai, disséminé dans le grès cuprifère de Voskressansk, contient souvent du vanadate de cuivre.

Mais c'est surtout à la suite des recherches exécutées en France que la diffusion du vanadium fut nettement établie. Sainte-Claire Deville [1], en dosant l'alumine dans les bauxites de Provence, vit se former dans la liqueur alcaline concentrée des cristaux qu'il prit d'abord pour de l'aluminate de sodium. Mais en les redissolvant dans l'acide chlorhydrique, il reconnut la présence du vanadium.

Dans sa note, Sainte-Claire Deville laissait déjà entrevoir la grande diffusion du vanadium et la possibilité de l'utiliser en céramique :

On peut admettre aujourd'hui comme démontré par les expériences que j'ai l'honneur de soumettre à l'Académie que le vanadium existe en grande quantité dans ces masses considérables de terres alumineuses du midi de la France ; si on vient plus tard à les utiliser, comme je l'espère, le vanadium qu'elles contiennent pourrait, en se concentrant dans les produits accessoires d'une fabrication régulière, devenir tout à fait exploitable.

Deville faisait allusion aussi à la découverte du vanadium par Beauvallet dans l'argile de Gentilly. La

bauxite et l'argile de Gentilly appartenant toutes deux aux terrains tertiaires, ces deux découvertes avaient une grande importance, comme le fit remarquer Élie de Beaumont. A partir de ce moment, le vanadium est signalé dans un grand nombre d'argiles, et entre autres par Terreil, dans celles de Froges-les-Eaux et de Dreux. Cette dernière n'en renferme que des traces. Les argiles rouges, après cuisson, en renferment plus que les argiles jaunes et il n'est pas rare d'apercevoir dans les efflorescences de certaines briques de petits cristaux de vanadate de sodium. C'était d'ailleurs dans des débris de pots de fleurs que Terreil faisait rechercher et doser le vanadium à ses élèves. Sainte-Claire Deville étudie à nouveau les bauxites, signale le vanadium dans la cérite de Batnas, dans un rutile de Saint-Yrieix et dans la cryolithe. Le capitaine Caron retrouve le vanadium dans l'émeri de de Haxos, Ficinus établit sa présence dans des minéraux renfermant du chrome, Engelbach dans le basalte d'Annerod près de Giessen.

Il est même prudent, avant de rechercher le vanadium dans un minerai, de s'assurer de la pureté des réactifs employés, tant est grande la diffusion du vanadium. En 1864, Schœm et Rammelsberg, en 1865 Baumgarten, montrent que toutes les soudes du commerce renferment du vanadium et, dans ces dernières années, M. Edgar Smith [1] en retrouve dans la potasse brute et même dans la potasse à l'alcool.

Dans tous ces minerais, le vanadium n'existait qu'à l'état de traces, lorsqu'en 1867, Roscoe montra que les grès cuprifères du Cheshire en renferment jusqu'à 0.1 à 0.3 p. 100 et qu'il y a là une mine presque inépuisable de vanadium.

Un géologue français, Dieulafait[1], eut le mérite de grouper toutes les données recueillies jusqu'alors et d'établir les règles de la diffusion du vanadium. La présence constante du vanadium et du titane dans les argiles et les bauxites lui permit d'affirmer que ces dépôts avaient pris naissance aux dépens des roches primordiales. Les recherches de MM. Osmond et Witz[1] sur les scories vanadifères du Creusot provenant du minerai de Mazenay apportèrent une éclatante confirmation aux travaux de Dieulafait et ce dernier pouvait conclure, en 1882, que le vanadium était aussi répandu que le baryum, le lithium, le zinc, le cuivre, etc. La présence du vanadium dans les schistes cuivreux du Mansfeld lui servit à expliquer leur formation par l'assèchement lent d'une mer fermée de l'époque tertiaire.

La vanadium a été trouvé jusque dans les tissus et les organes des animaux, dans les cendres des plantes par Demarcay, en 1900, dans les houilles et les anthracites de l'Amérique du Sud et dans les minerais titanifères de l'Amérique du Nord par M. Hillebrand.

Enfin, la diffusion cosmique du vanadium a été établie par M. Hasselberg. Il a montré que tous les météorites asidères en renferment, et il a confirmé les observations de M. Young, qui avait indiqué la présence du vanadium dans la photosphère du soleil.

(35). Métal. — Le vanadium est de tous les métaux le plus difficile à obtenir pur. Berzélius et Schafarik cherchèrent à l'isoler; mais ils n'ont réussi à préparer que des composés oxyde, chlorure ou azoture, qu'ils ont pris pour le métal lui-même. Berzélius[2] essaya de réduire les oxydes de vanadium par le charbon, par

l'hydrogène et enfin par le potassium. Il n'obtint ainsi qu'une poudre grise ou brune qui prenait difficilement l'éclat métallique, sous l'action du brunissoir. Il ne fut pas plus heureux en chauffant le chlorure de vanadium avec du gaz ammoniac.

Schafarik crut pouvoir réduire par l'hydrogène l'oxyde de vanadium et mieux encore le chlorure de vanadium. Le miroir qui se déposait sur le tube de verre, selon lui, était le métal; en réalité, ce n'était qu'un mélange de protoxyde et de chlorure.

Johnston ne réussit pas mieux que Berzélius en chauffant, à température aussi élevée que possible, de l'acide vanadique et du charbon.

Jusque-là, tous les chimistes n'avaient observé le vanadium que sous forme d'une poudre plus ou moins grise. M. Roscoe[2] dans de remarquables recherches établit l'existence d'une combinaison très peu oxygénée du vanadium, VO, qui joue dans la chimie du vanadium le rôle que l'uranyle UO, pris aussi par Berzélius et Arfvedson pour l'uranium. D'après M. Roscoe[3], les deux seuls procédés qui permettent de préparer le vanadium à peu près pur sont : la réduction par l'hydrogène d'un chlorure bien exempt d'oxygène ou celle d'un azoture. Le premier lui a fourni après huit jours de chauffe avec de l'hydrogène rigoureusement pur et *sec*, du vanadium retenant encore de l'hydrogène, 1,3 pour 100. Les essais de M. Roscoe n'ont jamais été recommencés.

A la température de l'arc électrique, le vanadium se combine au carbone pour former des carbures, même si l'opération est rapidement menée. M. Moissan[1], en chauffant un mélange de charbon, de sucre et d'oxyde de vanadium provenant de la calcination du vanadate

d'ammoniaque, a préparé une fonte renfermant 4,4 à 5,3 p. 100 de carbone. Il concluait de ces divers essais que le vanadium était le plus réfractaire des métaux.

En résumé, de ces différentes préparations, nous pouvons déjà retirer une conclusion intéressante touchant la fusibilité des métaux réfractaires. Le chrome pur est plus infusible que le platine et, au-dessus du chrome, nous placerons le molybdène, l'uranium, le tungstène et enfin le vanadium.

Cette conclusion avait frappé tout particulièrement M. Von Bolton[1], ingénieur de la maison Siemens et Halske, à qui l'on avait confié la recherche d'un métal pouvant servir de filament pour lampe à incandescence. Il fallait un métal assez réfractaire pour supporter une température de 2 000° ; le vanadium semblait devoir répondre à cette condition. Le procédé, très élégant, qui permit à M. Von Bolton de se procurer du vanadium et d'autres métaux à l'état très pur est le suivant : Il prépara un bâtonnet avec un mélange d'acide vanadique et de paraffine qu'il chauffa pendant plusieurs heures à 1 700° ; il obtint ainsi un bâtonnet formé de trioxyde, qu'il munit à ses extrémités de fils de platine pour amener le courant électrique et il disposa le bâtonnet comme le filament d'une lampe. On pouvait faire le vide de manière à éliminer l'oxygène dégagé. Le bàtonnet avait une longueur de 20 millimètres et un diamètre de 0,8 millimètres ; il était porté au blanc éblouissant à l'aide d'un courant de 1,8 amp. et de 4,2 volts. Le métal était gris et sur les parois de la lampe s'était déposé un enduit brun. Pour estimer la température de fusion, on se servit de

la méthode photométrique de Lummer et on trouva qu'elle était de 1 680°; alors que le colombium fond à 1 950° environ et le tantale à 2 300°; ces températures ont été déterminées par la même méthode.

En résumé, le vanadium métallique a été obtenu plus ou moins pur :

1° Par réduction des oxydes de vanadium avec l'hydrogène ou avec le charbon;

2° Par réduction du chlorure de vanadium par l'hydrogène;

3° Par dissociation des oxydes inférieurs à très haute température dans le vide.

(36). Propriétés physiques. — Le vanadium métallique obtenu par M. Roscoe est une poudre brillante d'une couleur blanc grisâtre, qui, sous le microscope, paraît cristalline et possède l'éclat de l'argent.

Cette poudre n'est pas magnétique et ne s'agglomère pas par compression. A 15°, sa densité est de 5°5. D'après M. Von Bolton, le point de fusion du vanadium serait de 1 680°; sous le marteau, il se laisse écraser sans se briser.

(37). Propriétés chimiques. — Le vanadium se rapproche du chrome, du tungstène et du molybdène par certaines propriétés. Il se classe aussi après le phosphore et l'arsenic, avant le colombium et le tantale.

Le caractère le plus important du vanadium est sa grande affinité pour l'oxygène. Quelques parcelles de métal chauffées dans une flamme ou mieux dans une atmosphère d'oxygène brûlent avec un très vif éclat.

A la température ordinaire, il n'est pas altéré dans l'air ni dans l'eau. Il brûle dans une atmosphère de chlore

en donnant du tétrachlorure. A haute température, il se combine à l'azote et mieux encore au carbone.

Les acides nitrique et fluorhydrique l'attaquent seuls. Chauffé avec les alcalis ou les sels alcalins oxygénés, le vanadium ou sa fonte sont transformés en vanadates et vanadites.

Le chlore se combine au vanadium pour produire des chlorures et des oxychlorures :

VCl^2 : bichlorure, provient de la réduction ménagée du tétrachlorure par l'hydrogène, tables hexagonales vert pomme, non volatiles, déliquescentes, solubles dans l'alcool, l'éther et l'eau ; la solution aqueuse est violette et très réductrice.

VCl^3 : trichlorure, se produit dans la préparation précédente et par décomposition du tétrachlorure à la longue sous l'action de la lumière, plus rapidement par ébullition. Cristaux semblables au chlorure de chrome, non volatils, solubles dans l'alcool et l'éther. Dans l'eau, ils se dissolvent en formant une liqueur brune, que l'acide chlorhydrique rend verte.

VCl^4 : se prépare par tous les procédés indiqués pour les perchlorures et, en plus, par l'action du chlore additionné de vapeurs de chlorure de soufre. Liquide rouge brun foncé, bouillant à 154°. Sa solution dans l'eau est bleue.

VOCl : chlorure de vanadyle, poudre brune, floconneuse, insoluble dans l'eau, provient de la réduction par l'hydrogène de $VOCl^3$.

$VOCl^2$: bichlorure de vanadyle, prend naissance quand on chauffe en tubes scellés $VOCl^3$ avec le zinc, lamelles vertes déliquescentes.

$VOCl^3$: trichlorure de vanadyle, très facile à préparer

par l'action du chlore sur les oxydes inférieurs ou du mélange de chlore et de chlorure de soufre sur V^2O^5. Liquide mobile, jaune clair, que l'on peut rectifier sur le sodium; bout à 126° sous 760 m/m et fournit des vapeurs jaune verdâtre.

On connaît encore V^2O^2Cl et $V^2O^2Cl^4$, 5 H^2O. Ce dernier provient du traitement de V^2O^5 en solution chlorhydrique par l'hydrogène sulfuré.

Les oxydes de vanadium sont au nombre de cinq :

V^2O (protoxyde), — VO (bioxyde ou vanadyle), — V^2O^3 (trioxyde ou sesquioxyde), — V^2O^4 (tétroxyde), — V^2O^5 (acide vanadique).

Les quatre premiers sont insolubles et se convertissent tous sous l'action des oxydants (NO^3H, MnO^4K) et par calcination dans l'oxygène ou dans l'air, en surface mince, en acide vanadique. Ce dernier est soluble et se présente sous trois états différents au point de vue de la solubilité. Après avoir été fondu, l'acide vanadique est sous la forme la moins soluble (0 gr. 05 par litre). Précipité à chaud, il est ocreux et se dissout plus aisément (0 gr. 5 par litre). Sous sa forme la plus soluble, l'acide vanadique se dissout dans l'eau jusqu'à ce que celle-ci en renferme 8 grammes par litre.

Le bioxyde est gris, métallique, et se dissout dans les acides étendus, en formant un liquide bleu lavande extrêmement réducteur.

Les sels de sesquioxyde forment des solutions vertes qui s'oxydent à l'air en devenant bleues. L'oxyde est noir et ne se réduit pas par l'hydrogène.

Les combinaisons du tétroxyde avec les acides sont bleues et stables, quand elles renferment un excès d'acide; les combinaisons avec les bases ne sont solubles que

dans le cas des alcalis et s'oxydent avec rapidité. L'oxyde anhydre est bleu foncé et peu fusible ; sous forme d'hydrate, il se présente à l'état de poudre cristalline rose, de formule $V^2O^4 2H^2O$ ou de précipité gélatineux brun de composition mal définie, qui s'oxyde très rapidement, comme l'a montré M. Gain[1].

Les solutions acides d'acide vanadique sont jaunes ou rouges. Elles deviennent bleues et l'acide vanadique est ramené à l'état de tétroxyde par l'acide sulfureux, l'acide oxalique, l'alcool, le sucre. Sous l'action du zinc, la réduction est plus énergique et la liqueur devient violacée, parfois même lavande. D'après M. Roscoe, les liqueurs contiendraient, d'après leur couleur et leur réaction au tournesol, les oxydes suivants :

COULEURS	RÉACTION AU TOURNESOL	OXYDES
Verte.	Acide.	Pentoxyde et bioxyde.
Bleu verdâtre.	Acide.	—
Bleue.	Acide.	Tétroxyde.
Vert bleuâtre.	Acide.	Tétroxyde et bioxyde.
Verte.	Décoloration lente.	Trioxyde et bioxyde.
Bleu violet.	Décoloration rapide.	—
Lavande ou violette.	Décoloration rapide.	Bioxyde.

Les vanadates alcalins sont tous solubles, sauf le métavanadate d'ammoniaque, qui est insoluble dans une solution de chlorure d'ammonium. On connaît les ortho, les pyro et les métavanadates. Ces derniers sont les plus stables.

Le vanadium ne se combine pas au soufre directement. Dans certaines conditions, ses sels fournissent un

précipité avec l'hydrogène sulfuré en solution acide, mais le précipité n'est jamais complet. Les sulfures V^2S^2, V^2S^3 et V^2S^5 s'obtiennent par voie sèche. Par voie humide on prépare des oxysulfures, en décomposant par un acide les solutions rouges de sulfovanadates ou brunes de sulfovanadites.

Avec le carbone, le vanadium se combine d'autant plus que la température est plus élevée et, comme l'a montré M. Moissan[3], il est difficile d'obtenir un métal renfermant moins de 5 p. 100 de carbone, alors qu'on peut préparer des fontes en renfermant jusqu'à 25 p. 100. « C'est un fait assez curieux et qui ressort de l'ensemble de nos expériences que, quand la température s'élève, on tend alors vers des carbures métalliques très riches en carbone et dont la composition se rapproche des autres composés binaires de la chimie minérale. » Ces carbures possèdent les mêmes propriétés que le métal carburé.

Le silicium se combine au vanadium pour former deux siliciures Si^2V et SiV^2. Ils ont été découverts et étudiés par MM. Moissan et Holt[1]. Le premier, Si^2V, prend naissance quand on chauffe du sesquioxyde V^2O^3 avec du silicium en excès au four électrique ou quand on réduit l'anhydride vanadique par du magnésium en présence de silicium. Le siliciure est isolé par l'action de l'acide nitrique dilué, par une solution de potasse et enfin par l'acide sulfurique concentré. Ce siliciure forme des cristaux prismatiques brillants dont la densité est 4,42 et qui sont fusibles et volatils à la température du four électrique. Insoluble dans la plupart des réactifs, il dissout la plupart des siliciures métalliques. L'autre siliciure se prépare au four élec-

trique, en réduisant par le silicium un grand excès de trioxyde ou de carbure de vanadium seuls ou en présence de cuivre qui dissout le siliciure formé. La densité des cristaux est de 5,48. Leurs propriétés chimiques sont semblables à celles du précédent.

Alliages. — Le vanadium s'allie à l'aluminium, au fer et au platine. On n'a pas pu préparer son amalgame.

Poids atomique. — M Roscoe le premier a déterminé exactement le poids atomique, en ayant soin d'éliminer le phosphore. Il a dosé le chlore de l'oxytrichlorure $VOCl^3$ et réduit V^2O^5 par l'hydrogène. Le nombre adopté par la commission internationale en 1906 est 51,2.

MINÉRAUX. — GISEMENTS. — MINES

(38). **Minéraux.** — Les minéraux du vanadium sont presque tous constitués par des vanadates ; on rencontre quelques sulfures et de l'acide vanadique libre.

Vanadates. — *Vanadinite.* Chlorovanadate de plomb $(3PbO)\ V^2O^5 + PbCl^2$. Ce minéral, le plus répandu de tous les minéraux du vanadium, se présente sous divers aspects. Cristaux isomorphes avec l'apatite, la pyromorphite, la mimetèse. Prismes hexagonaux. Surface brillante. Cassure résineuse. Couleur brun jaune ou rouge. P.S. 6,6 à 7,2. D=3.

Fond facilement, soluble dans l'acide nitrique en rouge.

Espagne. Mexique. République argentine. Algérie.

Descloizite. — Vanadate de plomb sans chlore. Plus rare que le précédent. P.S. 5,8—6,1. D=3,5. — Cris-

taux du système orthorhombique noirs ou brun vert. Croûtes mamelonnées fibreuses.

République Argentine. Nouveau Mexique.

Chiléite. — Vanadate de plomb et de cuivre, renferme un peu d'arséniate, structure fibreuse, coloration brun foncé, ressemble à une argile ferrugineuse.

Chili.

Déchenite (Eusynchite, Aréoxène, Cuprodescloizite, Brackbuschite, Ramirite, Tritochorite, Psittacinite). — Vanadate de plomb et de zinc. La déchenite ne contient presque pas de zinc. Dans l'eusynchite, la proportion de zinc est très forte. L'aréoxène renferme de l'arsenic. Masses concrétionnées rouge brunâtre. P. S. = 5,81. D = 3.5.

Bavière rhénane. Carinthie.

Volborthite. (Calcovolborthite). — Vanadate de cuivre et de calcium ou baryum. Petites tables hexagonales vert olive ou vert jaunâtre, quelquefois grises. P.S. = 3 à 3,55. D = 3.

Oural, Thüringerwald.

Vanadiolite (Calcovolborthite, Calcovanadite). — Vanadate de calcium blanc jaunâtre, renferme du calcium et du cuivre. P.S. 3 à 3,55. D = 3.

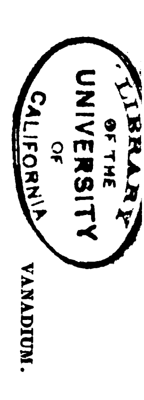
Le calcovolborthite renferme 12 o/o de chaux.

Suède. Russie.

Puchérite (Pricéite). — Vanadate de bismuth. Petits cristaux rhombiques; couleur brunâtre, poussière jaune.

Saxe.

Carnotite. — Vanadate double d'uranium et de potassium hydraté. Dans les grès, où elle accompagne les carbonates de cuivre. 63,64 p. 100 d'oxyde d'uranium 20 d'acide vanadique.



CONSTITUANTS	VANADINITE				DESCLOIZITE	CHILÉITE	EUSYNCHITE	VOLBORTHITE CREDNER			CUPRODES-CLOZITE	ROSCOELITE
	BERZELIUS	DAMOUR	THOMSON	L'HOTE	DAMOUR	DOMEIKO	CZUDNOWICZ	Vert	Vert clair	Gris		BLACK
Acide vanadique .	22.13	15.86	23.42	14.42	22.46	13.33	19164	36.58	36.91	39.02	18.96	20.56
» arsénique	traces	non dosés	néant	0.46	»	4.68	néant	»	»	»	3.82	»
» phosphorique	»	»	»	»	»	0.68	traces	»	»	»	0.18	»
» silicique.	0.2	non dosés	0.1	13.20	3.44	1.33	5511	0.40	0.77	0.76	»	47.69
Oxyd. de plomb	68.51	63.72	66.32	43.08	54.70	51.97	53911	»	»	»	54.93	»
» cuivre .	néant	2.96	néant	10.01	0.90	16.97	néant	45.15	38.90	37.27	6.74	»
» zinc . .	néant	6.35	néant	0.26	2.04	»	21414	»	»	»	12.24	»
» manganèse.	0.1	non dosés	non dosés	1.57	5.32	»	néant	0.40	0.53	0.52	»	»
» fer. . .	0.3	non dosés	0.16	3.08	1.50	3.42	néant	»	»	»	0.06	1.67
» calcium.	0.2	non dosés	non dosés	5.48	»	0.58	néant	12.28	17.40	16.65	»	»
» bismuth.	néant	néant	néant	néant		»	néant	»	»	»	»	»
Chlorure de plomb	10.31	8.89	9.52	non dosés		0.37	néant	»	»	»	»	»
Eau ou perte au feu.	non	3.80	non	8.44	2.20	2.7	»	4.62	4.62	5.05	2.70	4.96
Magnésie. . .	évalués		évalués					0.50	0.78	0.92	»	2.00
Alumine . . .												14.10
Lithium . . .												traces

Silicovanadates. — *Roscoelite.* — Mica très riche en vanadium. Trouvé à côté de minerais d'or dans des porphyres en Californie.

Sulfure. — *Sulvanite.* Sulfure double de vanadium et de cuivre.

Australie.

Patronite. — Sulfure mélangé de silicate avec du soufre libre.

Pérou.

Acide. — *Vanadine* (Vanadiocre.) — Enduit ferreux d'un brun jaune. Sur les cuivres du Lac Supérieur.

A côté de ces minéraux qui renferment du vanadium en quantité notable, existent d'autres minerais à faible teneur en vanadium mais qui, en raison de leurs grandes masses et de la facilité de les traiter, ont été et sont encore une source intéressante de vanadium. Au nombre de ces matières sont les grès du Cheshire, les scories d'affinage des fontes, les bauxites et surtout les houilles de l'Amérique du Sud. Dès 1892, M. John J.-J. Kyle[1], de l'Université de Buenos Ayres, signalait la présence du vanadium, en quantité considérable, dans une houille trouvée près de la tour de San Raphaël (province de Mendozza). M. Mourlot[1] a analysé une houille analogue et a trouvé dans les cendres une teneur de 38 p. 100 de vanadium. Mais c'est surtout au Pérou, à Yauli, dans la Grande Cordillière, que les houilles riches en vanadium ont été exploitées.

(39). Gisements et mines de vanadium. — Le vrai minerai de vanadium, le seul exploité aujourd'hui, est le vanadate de plomb. Aussi M. Ditte[1] a-t-il pu expliquer de la façon suivante la formation de

ce minerai, en tenant compte de la grande diffusion du vanadium. Selon lui, les eaux météoriques, en désagrégeant les roches, oxydent leurs éléments constitutifs par l'oxygène qu'elles tiennent en dissolution; elles transforment tout leur vanadium en acide vanadique ou en vanadates, qui réagissent sur les carbonates alcalins. L'acide vanadique peut former des enduits terreux, comme il arrive pour les cuivres natifs du Lac Supérieur. Les vanadates alcalins solubles attaquent les sulfures altérés, déjà transformés en sulfates et mieux encore les carbonates.

Ainsi s'explique la formation d'importants gisements de vanadates, de plomb tout particulièrement. Depuis 1902, quatre mines de vanadinite sont exploitées, comme je l'ai montré [3] dans mon petit livre sur le vanadium.

La plus ancienne et la plus importante se trouve en Espagne, dans la province de Séville, près du petit village de Santa Marta. La gare la plus rapprochée est Safra, à 40 kilomètres; les minerais sont ensuite embarqués au port de Huelva, d'où partent également les cuivres de la C[ie] du Rio Tinto. Le minerai est constitué par de la vanadinite argentifère, dont la teneur en vanadium s'élève parfois jusqu'à 14 p. 100. L'épaisseur du filon est variable; elle atteint en moyenne dix centimètres; le filon a été reconnu sur une longueur de plus de 3 kilomètres.

Deux autres mines de vanadinite sont exploitées dans l'Amérique du Sud. L'une dans le Chili, à Talcuna, l'autre à la Cruz del Eje, dans la République Argentine. Talcuna se trouve dans la province de Coquimbo à 6 kilomètres au nord de la Marqueza. Depuis trente-

cinq ans, on y exploite le cuivre. On s'aperçut que la terre jaune que l'on rejetait dédaigneusement contenait du vanadium. Mais celui-ci ne se trouve qu'à la surface ; à 20 mètres de profondeur, la teneur en vanadium est presque nulle. La richesse des filons de cuivre, au contraire, ne se modifie pas. La concession s'étend sur une cinquantaine d'hectares et comprend six mines. Les minerais sont embarqués à Coquimbo.

La mine de la Cruz del Eje est située au nord-ouest de la province de Cordoba, à côté du chef-lieu du département de la Cruz del Eje. Deux stations de chemin de fer, Soto et Pase Vieje, se trouvent à 30 kilomètres et les routes qui y conduisent de la mine sont carrossables. Les stations sont desservies par le Ferro Carril Central Norte, qui descend à Chileete dans la province de la Riaja et de là à Buenos-Ayres, où sont embarqués les minerais. La concession comprend huit mines ; en certains points l'épaisseur du filon de vanadinite atteint 50 centimètres. D'après les analyses faites à la Casa de Moneda de Buenos-Ayres, la teneur moyenne du minerai serait de 10 p. 100.

Dans l'Amérique du Nord, la New Vanadium Alloys Cie a installé, à Newmire dans le Colorado, une usine très importante, qui permettra de traiter 40 tonnes de minerai par jour. Le minerai provient d'un gisement considérable, s'étendant le long de la rivière San Miguel, à 12 milles de Telluride, sur une longueur de 19 kilomètres. La puissance du filon serait de trois mètres en certains points. Dans la même région, on a découvert des sables vanadifères dans le comté de Rio Blanco et de la carnotite près de Sidar.

Enfin, tout dernièrement, en territoire français, vient

d'être signalée une nouvelle mine de vanadium. Dans la mine de plomb du Djebel Grouz, qui se trouve à 50 kilomètres à l'ouest de Constantine, le propriétaire M. Troin remarqua, parmi les minerais de plomb et de zinc, des morceaux rougeâtres, dans lesquels une observation attentive lui fit reconnaître le vanadium.

La prospection de cette mine n'est pas encore faite; mais on a pu constater que la teneur en vanadium allait en augmentant en profondeur. Cette mine ressemble, sous bien des rapports, à celle de Santa Marta. Les minerais de plomb et de zinc sont amenés actuellement au port de Philippeville à l'aide du chemin de fer qui part de Châteaudun, station qui est à 17 kilomètres seulement de la mine.

Avec la vanadinite, on a exploité, il y a quelques années, des charbons dont les cendres étaient riches en vanadium. On rencontre ces charbons au Pérou à une très grande altitude, dans la Grande Cordillière, près de Yauli. Yauli est un village de 500 habitants, à 180 kilomètres de Lima, construit à 4 200 mètres sur un des affluents de l'Amazone. De tout temps on y a exploité des mines d'argent ; Yauli sera desservie par le chemin de fer qui doit relier Lima à l'Oroya. Les mines de charbon vanadifère sont à Andaychagua, petit centre ouvrier situé à 8 kilomètres de Yauli. La mine *Austria*, qui seule a été exploitée, se trouve sur une des petites collines dominant le lac Llacsacocha, dont l'altitude est de 4 650 mètres. L'épaisseur de la couche de houille atteint $2^{m}80$ et elle est en moyenne de $1^{m}50$. Les cendres contiennent 28 p. 100 de vanadium.

Dans les régions voisines, on a trouvé d'autres gise-

ments de houille vanadifère, mais qui sont bien moins importants.

Au Pérou même, on vient de découvrir un minerai très riche en vanadium dans le voisinage du Cerro de Basco. Les Indiens, travaillant à la mine de charbon de D. Anténor Piza Patron, mirent au jour un minerai vert foncé, à cassure conchoïdale et de densité 2.65. Du vanadium s'y trouvait en quantité considérable. D'après M. Forster Hewett[1], l'analyse du minerai exécutée par M. Hillebrand serait :

Va	16.08
Fe	2.45
MoO^2	0.50
SiO^2	10.88
Al^2O^3	3.85
S (combiné)	4.06
S (libre)	6.55

La partie complémentaire serait formée d'une matière charbonneuse et M. Hillebrand aurait nommé *patronite* le nouveau minerai. Le filon, d'une épaisseur de 2 m. 40 se trouve dans un terrain schisteux à côté d'asphalte. L'asphalte est elle-même imprégnée de vanadium. Le minerai a une teneur en vanadium qui varie de 9.5 à 15.7 p. 100.

A *Kapunda* en Australie, on vient de découvrir un filon de cuivre dont la teneur en vanadium s'élève jusqu'à 13 p. 100.

On a exploité aussi des scories d'affinage comme l'avait fait Sefström au début, des grès cuivreux et même des minerais moins riches encore (argiles, bauxites).

Le traitement de certains minerais d'uranium, entre

autres de la pechblende et de la carnotite, permet d'obtenir des sels de vanadium comme sous-produits.

(40). Traitement. — Rappelons rapidement les procédés qui servirent anciennement à traiter les minerais à faible teneur, en renvoyant pour plus de détails à notre publication sur le vanadium.

Les grès cuprifères du Cheshire, exploités à Alderley Edge, renferment en moyenne 1 p. 100 de vanadium. Au moment où le vanadium, très employé en teinture, coûtait fort cher, M. Roscoe chercha à retirer le vanadium des résidus laissés par l'extraction du cuivre. Ces résidus, calcinés avec du charbon pour les réduire, étaient ensuite grillés à l'air avec du carbonate de soude. La masse complètement oxydée était traitée après refroidissement par l'eau chaude, puis par l'acide chlorhydrique. Les métaux lourds étaient précipités par l'hydrogène sulfuré. Après filtration, on ajoutait de l'ammoniaque en quantité juste suffisante pour précipiter de tétroxyde de vanadium. On l'oxydait par l'air et l'acide nitrique; puis on le desséchait. En reprenant par l'ammoniaque, tout le vanadium était dissous avec l'acide phosphorique et un peu de silice. Par des cristallisations répétées et terminées dans des vases de platine, on avait du métavanadate d'ammoniaque pur.

Ces procédés furent appliqués par la Société Alderley Edge Copper Mining, en 1871, sur les grès de Mostram Saint Andrews, situés à 4 milles d'Alderley, puis à Harm Hill près de Shrewsbury. La Magnésium Métal C° de Patricroft continua ensuite le traitement.

MM. Osmond et Witz[1], en 1870, traitèrent par l'acide chlorhydrique les scories d'affinage de la fonte

obtenue au Creusot avec le minerai oolithique de Mazenay. Les scories concassées étaient laissées au contact de l'acide jusqu'à ce qu'il marquât 37° B. On éliminait la silice par filtration ; et de la liqueur neutralisée par l'acétate de soude, on précipitait tout le vanadium par addition de phosphate. Le résidu contenant 20 p. 100 de vanadium permettait, après grillage et traitement à l'ammoniaque, de préparer par cristallisations répétées du métavanadate d'ammoniaque pur. Suivant les besoins de l'industrie, on livrait l'un des trois produits : solution chlorhydrique, précipité de phosphate ou métavanadate.

En 1853, on commença seulement à traiter la pechblende de Joachimstahl pour vanadium, alors que, dès 1841, Wœhler[3] y avait signalé la présence de ce métal. Après plusieurs tentatives, on adopta, en 1887, la méthode suivante. On grille le minerai avec de la chaux et on le dissout ensuite dans l'acide sulfurique concentré. A la solution sulfurique, on ajoute du chlorure ferrique, puis du carbonate de sodium en excès. L'uranium reste en solution et le vanadium est précipité à l'état de vanadate d'oxyde de fer condensé. Ce concentré de vanadium, qui correspond au dixième du poids du minerai, est fondu après dessiccation avec un mélange de carbonate et de nitrate de sodium et repris par l'eau chaude. La solution alcaline est additionnée d'acide gallique ; le précipité obtenu est refondu encore avec des sels de soude, repris par l'eau. La solution soumise à l'ébullition est additionnée de chlorure d'ammonium.

Les minerais actuellement traités sont, par ordre d'importance, la carnotite, les houilles vanadifères et la vanadinite.

Grès et sables a carnotite. — Voici le procédé d'extraction établi par M. Ohly[2]. Les sables et les grès sont finement pulvérisés, passés au tamis de 60 mailles, puis attaqués par l'un des trois acides (ClH.NO^3H ou SO^4H^2) jusqu'à ce que la couleur de l'acide soit bien rouge. L'attaque est faite dans un vase en grès, dont le fond est chauffé par un serpentin en plomb traversé par un courant de vapeur. Quand la couleur de la liqueur est rouge, on remue les boues au moyen d'une tige de bois et on examine le dépôt. L'attaque est terminée quand on n'aperçoit plus de grains jaunes au microscope.

Tout le vanadium et tout l'uranium se trouvent dans la liqueur que l'on décante. On ajoute à la liqueur une quantité à peu près calculée de chlorure d'ammonium et on la concentre de manière à la réduire au tiers. La liqueur froide est abandonnée à elle-même pendant la nuit et le lendemain matin, on décante la liqueur pour isoler les cristaux de métavanadate d'ammonium qui se sont formés. Ces cristaux sont redissous; on les purifie par une nouvelle cristallisation et par lavage à l'alcool. La liqueur qui contient l'uranium est traitée comme nous le verrons (§ 66).

Le métavanadate d'ammonium est transformé ensuite soit en tétroxyde par calcination en vase clos, soit en anhydride vanadique par grillage à l'air. L'acide vanadique est ensuite fondu à 440° pour servir à la fabrication des ferrovanadiums.

Houilles et anthracites vanadifères. — L'exploitation des houilles de Yauli était difficile à cause de la grande altitude, de la rareté de la main-d'œuvre et de la difficulté des transports; elle fut barbare. On se

contentait de brûler les houilles sans chercher à utiliser l'énergie ainsi gaspillée.

Les cendres embarquées à Callao étaient traitées en France par une lessive de soude concentrée. Après un assez long contact, on portait la liqueur à l'ébullition en présence des cendres, on filtrait sur une toile. Le résidu retenu par la toile était épuisé de la même manière. Les liqueurs alcalines étaient neutralisées par l'acide nitrique, évaporées à sec pour éliminer la plus grande partie de la silice, puis additionnées d'ammoniaque pour précipiter l'alumine. Après filtration, on ajoutait du chlorure d'ammonium en gros morceaux pour obtenir du métavanadate d'ammoniaque, que l'on purifiait par une nouvelle précipitation.

Vanadinite. — Deux méthodes permettent de retirer le vanadium de la vanadinite : fusion au bisulfate de sodium ou avec le carbonate de sodium.

Dans la première, on utilise un produit considéré comme encombrant, le bisulfate de sodium, résidu de la préparation de l'acide nitrique, appelé par les Anglais *nitre cake*, qui n'a en effet trouvé guère d'emploi et dont des usines se débarrassent en le jetant à la mer, quand elles le peuvent.

Pour attaquer la vanadinite à l'aide du bisulfate, on se sert de récipients en fer, analogues au creuset employé dans le procédé de Pattinson pour le désargentage ou bien d'un petit fourneau à réverbère avec une sole en sable dur munie d'un trou pour la coulée.

Quelques précautions doivent être observées pour que l'attaque soit bien faite. On ferme d'abord le four et on le chauffe progressivement, jusqu'à ce que tout le bisulfate soit fondu. Le minerai, pulvérisé très finement,

est ajouté aussi rapidement que possible. Toute la masse est brassée et mélangée intimement. Comme le minerai renferme toujours des carbonates, il se produit une vive effervescence qui se calme ensuite. Pendant la fusion, on continue à brasser et le mélange s'épaissit peu à peu.

Il convient d'employer deux parties de bisulfate pour une partie de minerai. Au bout d'une demi-heure et sous l'action d'une chaleur modérée, l'attaque est terminée. Si on chauffait trop fort, la masse s'épaissirait trop vite, des fumées d'anhydride sulfurique se dégageraient en très grande quantité et le bisulfate n'aurait pas le temps d'attaquer le minerai.

Quand l'attaque est terminée, on ouvre le trou de coulée et le mélange fondu est reçu dans une cuiller en fer ou en cuivre, puis étalé en couches minces. La masse refroidie a une couleur jaune citron ; elle absorbe l'humidité de l'air et passe alors du vert au blanc. Le composé jauni et déliquescent est un sulfate double de sodium et de vanadyle dont la formule serait, d'après M. Smith[1] : $SO^4Na^2 + (SO^4)^3(VO)^2$. Il y aurait encore en suspension de l'acide métavanadique VO^3H et du sulfate de bioxyde SO^4VO^2H.

La masse fondue est broyée avant d'être traitée par l'eau chaude. On la fait passer entre deux cylindres jusqu'à ce que les grains puissent tous traverser un tamis de 2 centimètres environ. Après broyage, la masse est introduite dans une grande cuve de bois. Elle est chauffée à l'aide d'un courant de vapeur d'eau pour rendre la dissolution complète. Il se forme un précipité de silice et de sulfate de plomb. Dans la liqueur, restent le phosphore, l'arsenic, l'aluminium, le fer, le cuivre et l'argent s'il y a lieu.

A l'aide d'un courant d'hydrogène sulfuré, on précipite cuivre, argent, arsenic. On ajoute de l'ammoniaque à la liqueur filtrée et on y fait passer encore un courant d'hydrogène sulfuré. La liqueur est séparée du sulfure de fer par filtration. Comme le sulfure de fer, l'alumine et le chrome précipités peuvent retenir encore du vanadium, on les redissout et on les traite encore une fois comme précédemment.

La solution rouge de sulfovanadite abandonnée à elle-même, s'oxyde peu à peu et laisse déposer un précipité de sulfure de vanadium ; mais on peut hâter la séparation de ce sulfure en neutralisant aussi exactement que possible avec de l'acide sulfurique étendu. De la liqueur qui renferme des sels ammoniacaux, on régénère l'ammoniaque qui, à part quelques pertes inévitables, peut réagir indéfiniment.

Quand le minerai doit servir à préparer des alliages de fer et de vanadium, il faut ajouter du fer. Le mode d'attaque est le même ; mais pendant le traitement à l'eau chaude, on ajoute des rognures de fer qui réduisent les vanadates et l'acide vanadique à l'état de composés de tétroxyde de vanadium. A cet état, le vanadium est précipité intégralement par l'ammoniaque ou la soude ajoutée en quantité juste suffisante. Pour ce faire, on siphonne le liquide surnageant le précipité de silice et de sulfate de plomb et on le traite par une solution de soude caustique à 25 p. 100. Il se forme un précipité noir ou gris, suivant qu'il y a plus ou moins de fer. On s'assure que l'addition de soude a été suffisante, en vérifiant sur une prise d'essai qu'il ne se forme pas de précipité par une addition nouvelle d'alcali.

Le précipité est constitué par des oxydes de fer et de

vanadium, à divers degrés d'oxydation, imprégnés de sulfates alcalins. Pour le laver, on se sert d'un filtre-presse. La nature très gélatineuse du dépôt en rend le lavage très lent; aussi est il nécessaire d'avoir des plateaux assez minces et d'opérer lentement.

Le liquide qui sort est du sulfate de soude. On vérifie s'il ne contient pas de vanadium par suite d'une oxydation du précipité, au moyen de l'eau oxygénée en liqueur acide. Il ne doit pas se produire de coloration rouge. On s'assure ensuite qu'il ne contient plus de sulfate de soude et que, par suite, le lavage est terminé, à l'aide du chlorure de baryum. La durée du lavage étant fort longue, on a essayé de la réduire en laissant un peu de sulfate alcalin. La présence de sels alcalins constitue cependant un grave inconvénient; au moment de la réduction des oxydes au four électrique, l'opération devient très vive, tumultueuse et peut amener la rupture du creuset.

Le précipité retiré des plateaux du filtre-presse s'oxyde au contact de l'air; sa couleur vire du noir au brun jaune, par suite de la formation d'acide vanadique. Filtré et séché dans les meilleures conditions, le précipité renfermerait encore, d'après M. Smith, 80 p. 100 d'eau.

Un autre mode de traitement très ingénieux, breveté par M. Herrenschmidt[1], consiste à réduire par le charbon la vanadinite additionnée de carbonate de soude. Le plomb se sépare à l'état métallique et au-dessus se trouve une scorie insoluble renfermant tout le vanadium. Cette scorie est chauffée à nouveau avec du carbonate de soude et grillée pour provoquer l'oxydation complète du vanadium réduit dans l'opération précédente. Tout

le vanadium se trouve alors, si l'oxydation a été bien faite, à l'état de vanadate de soude. En reprenant par l'eau bouillante, tout le vanadate se dissout et la plus grande partie de l'alumine reste insoluble. On sépare en deux portions la solution de vanadate de soude. L'une est concentrée en présence d'un excès d'acide sulfurique, qui précipite presque totalement l'acide vanadique à l'état de poudre brune insoluble, laquelle se sépare facilement du sulfate de soude acide. Cette poudre brune simplement égouttée est versée dans l'autre portion de vanadate de soude. L'acide vanadique entre peu à peu et intégralement en solution, en précipitant la silice et l'alumine. On obtient ainsi du vanadate de soude, qui permet de préparer du métavanadate d'ammonium par le procédé ordinaire et de l'acide vanadique presque pur par calcination.

Le mélange d'acide vanadique avec les oxydes de fer, de nickel ou de cobalt se prépare en ajoutant au vanadate alcalin les sulfates correspondants et en précipitant par le carbonate de sodium.

Un grand nombre d'autres brevets ont été pris pour retirer le vanadium de ses minerais. Citons deux brevets américains récents. MM. J.-H. Haynes et W.-D. Engle à Denver (Colorado) ont revendiqué par brevet américain (n° 828850, 1er déc. 1905 — 14 août 1906) le traitement des minerais pulvérisés par le carbonate de sodium jusqu'à dissolution complète de tout le vanadium. Après décantation, on traite la liqueur alcaline par de la chaux éteinte, qui précipite du vanadite de calcium insoluble. Dans son brevet (n° 831280 — 2 juin et 18 septembre 1906), M. H.-O. Handy, de Pittsburg (Pensylvanie) propose de chauffer les minerais sulfurés

renfermant du vanadium avec du chlorure de sodium. Du soufre distille; la masse est oxydée par grillage à l'air et on dissout ensuite le vanadate de sodium formé.

Dans le Colorado, la Vanadium Alloys C° traite son minerai de la manière suivante:

1° Broyage et grillage avec un sel de sodium. Le minerai broyé et grillé est déposé sur une aire de refroidissement inclinée où on le traite par un jet d'eau. L'eau s'écoule dans un réservoir et de là se répand automatiquement dans différents bacs. Après la dernière concentration, la solution alcaline est entraînée par un monte-jus dans les bacs à précipitation.

2° Précipitation par le sulfate ferreux.

Le vanadium est totalement précipité à l'état de vanadate ferreux qui serait exempt de silice et d'autres impuretés. Ce précipité contient de 50 à 75 p. 100 d'acide vanadique. Il est lavé et séché.

3° Réduction au four électrique.

Le vanadate réduit au four électrique fournit un ferrovanadium contenant 25 à 50 p. 100 de métal et moins de 1 p. 100 de carbone.

(41). Préparation des alliages et Cours. — L'acide vanadique ou le tétroxyde de vanadium additionné d'oxydes ferrique ou ferreux est transformé en ferrovanadium par l'un des procédés indiqués (§ 2); mais actuellement le procédé au four électrique a complètement supplanté l'aluminothermie. M. Girod, qui est presque le seul producteur de ferrovanadium, a réussi à affiner les ferrovanadiums au point d'abaisser la teneur en carbone au-dessous de 2 p. 100. Il n'y a plus lieu de faire la distinction que j'avais établie autrefois[1] entre les divers

ferrovanadiums. Les ferrovanadiums à basse teneur en carbone préparés au four électrique ont le même aspect que ceux obtenus par aluminothermie.

Voici l'analyse d'un ferrovanadium préparé ainsi :

Vanadium . . .	49.50	Phosphore. . . .	0.00
Fer.	49.15	Aluminium . . .	»
Carbone. . . .	1.07	Manganèse. . . .	0.07
Silicium. . . .	0.09	Calcium	0.10
Soufre.	0.009	Magnésium . . .	0.00

On paraît avoir complètement abandonné la fabrication du cuprovanadium qui ne présentait aucune homogénéité, comme je l'avais montré. L'aluminovanadium n'est plus préparé.

En 1904, l'acide vanadique se vendait 15 francs le kilogramme par grandes quantités; actuellement, son prix s'est abaissé à 12 et même à 8 francs. La consommation mondiale du vanadium métal est comprise entre 50 et 75 tonnes et on peut estimer le prix du kilogramme de métal contenu dans les alliages à 40 francs.

EMPLOI ET USAGES

(42). Emploi en métlluargie. — L'influence d'une petite quantité de vanadium sur le fer ou sur l'acier a été pressentie depuis longtemps. Nul ne pouvait laisser passer inaperçue la coïncidence qui avait accompagné la découverte de Sefström, trouvant le vanadium dans les fers les plus réputés de Suède. Quelques années plus tard, le vanadium fut signalé dans un minerai de fer pisolithique employé dans un haut fourneau

en Hesse-Cassel. Le fer obtenu était excellent; mais des recherches, peut-être mal exécutées, ne permirent pas d'y retrouver le vanadium.

Les premiers, H. Sainte-Claire Deville et le capitaine Caron ont attribué très nettement au vanadium une influence heureuse sur les fontes; Sainte-Claire Deville[1] s'exprime ainsi sur les fontes du Berri :

L'amélioration des fontes qu'on a observée vient sans doute de la *présence du vanadium* dans les minerais alumineux. Le capitaine Caron a trouvé, en outre, que l'un des meilleurs minerais de fer du Cher contenait des quantités assez notables de vanadium, déterminées par les procédés que je viens d'indiquer. Il serait donc fort utile de constater désormais la présence de cet élément, soit dans les fontes, soit dans les minerais.

Mais les premiers essais ne datent que de 1896. Ils ont été exécutés par M. Choubley, alors directeur des usines de Firminy. M. Choubley incorporait le vanadium à l'acier en ajoutant dans la masse fondue au creuset une poudre composée d'oxydes de vanadium et d'aluminium, qui renfermait, en outre, une notable quantité d'impuretés. Dans trois essais, l'acier produit ne contenait pas de vanadium, sans doute parce que la réduction n'avait pas eu lieu; mais un autre essai plus heureux permit d'obtenir un acier renfermant du vanadium.

Les épreuves de traction, de choc et de mandrinage montrèrent que l'augmentation de la limite élastique atteignait 44,8 p. 100 et celle de la charge de rupture 31,5 p. 100, sans que l'allongement ait paru diminuer. Cet acier vanadié présentait une particularité fort intéressante, celle de se durcir d'une manière remarquable sous l'influence d'une élévation de température. Dès

lors, la fabrication d'obus de rupture, de coussinets, de têtes de bielle, d'outils à grande vitesse, semblait être un débouché pour le nouvel acier. Les essais infructueux avaient permis d'établir qu'il fallait incorporer le vanadium avec l'apport le plus faible possible en aluminium et en silicium. Aussi M. Choubley concluait-il à l'emploi d'un alliage à très haute teneur en vanadium, c'est-à-dire d'un ferrovanadium, pour pouvoir l'ajouter en proportion très faible au bain d'acier.

La même année, M. Hélouis[1] annonçait, à la Société d'encouragement, le rôle important que devait prendre le vanadium en métallurgie. L'acier employé fut fourni par M. Marchal, maître de forges à Pantin; les essais exécutés dans des *creusets en plombagine* ne montrèrent *aucune* amélioration dans l'acier, malgré l'introduction du vanadium. On opéra alors dans un creuset de magnésie, attribuant les premiers insuccès à *la carburation de l'acier*.

Dans le nouveau creuset, on obtint un acier dont la résistance s'était accrue de 60 p. 100. Des essais analogues furent exécutés à l'École des mines; malheureusement, l'analyse exacte de ces aciers n'a pas été publiée.

Dans l'intervalle, MM. Matignon et Hélouis avaient réussi à préparer, au moyen de l'aluminothermie, des alliages à haute teneur en vanadium et notamment des alumino et des ferrovanadiums, qui rendaient facile l'incorporation du vanadium aux divers métaux et répondaient au desideratum exprimé par M. Choubley.

Mais le premier à qui revient l'honneur d'avoir nettement établi le rôle du vanadium et son heureuse influence sur l'acier est M. Arnold, professeur à l'Institut

de mécanique de Shefield. Il a montré en même temps dans quelles conditions il fallait incorporer le vanadium à l'acier. Quand on ajoute l'alliage de vanadium au moment de couler l'acier, tout le vanadium et tout l'aluminium passent dans l'acier; si, au contraire, on charge le creuset avec l'alliage, plus du tiers du vanadium est perdu par oxydation et passe dans la scorie.

Ces essais montrèrent que le ferroalliage à préparer ne devait contenir que très peu d'aluminium, moins de 1 p. 100. Les recherches de M. Arnold firent ressortir les qualités mécaniques des aciers vanadiés ; elles contribuèrent à fixer la quantité de vanadium à incorporer en montrant qu'il n'y avait pas intérêt à dépasser 0,6 p. 100, parce qu'au delà de cette teneur, l'acier n'acquérait pas de qualités nouvelles.

Des aciers à outils contenant du vanadium furent très appréciés à l'Exposition de 1900. Des essais très heureux avec des aciers au nickel et au vanadium avaient montré que le vanadium pouvait rendre de grands services en métallurgie. Les remarquables conclusions de M. Arnold n'étaient pas cependant acceptées par tous les métallurgistes.

M. Hadfield, entre autres, se montrait fort sceptique. De même, M. Guillet, dans une première étude sur les aciers au vanadium, ne leur accordait que peu d'intérêt. Dans de nouvelles recherches, il a été amené à modifier son opinion première ; et j'ai eu la satisfaction d'y contribuer en lui faisant part de mes recherches personnelles et en l'aidant ainsi dans ses études, où il se laissait guider seulement par la micrographie et les essais mécaniques.

J'avais été frappé de la différence présentée par les

alliages suivant qu'ils étaient préparés au four électrique ou par aluminothermie. Les premiers, de couleur gris sombre, laissaient un résidu contenant presque tout le vanadium à l'état de carbure, dont la densité varie entre 5,3 et 5,5 à 15°. Cette variation tient à ce que le carbure n'a pas une composition constante. La teneur en carbone du carbure augmente avec celle trouvée dans l'alliage. Au contraire, les ferrovanadiums préparés par l'aluminothermie s'attaquent très facilement et intégralement par les acides.

J'ai cherché alors à voir ce que devenait ce carbure de vanadium dans les aciers. Par l'emploi de l'acide chlorhydrique gazeux en solution dans l'alcool absolu, j'ai pu réussir, après plusieurs mois de recherches, à isoler des résidus plus ou moins spongieux, dans lesquels la teneur en vanadium allait en augmentant au fur et à mesure que l'acier était plus riche en vanadium :

Va total. .	0.25	0.6	1.5
$\frac{Va}{Fe}$ =	14	50	200

Pour des teneurs supérieures en vanadium et en carbone, j'ai obtenu des carbures anhydres qui contenaient de moins en moins de carbure de fer. Le carbure de vanadium s'enrichissait lui aussi en carbone, un carbure plus riche prenait naissance et se mélangeait à l'autre. J'ai extrait d'un acier à 0,4 de carbone et 1,5 p. 100 de vanadium le carbure double Fe^3C. 38 (V^3C^2); d'un autre à 0,8 de carbone et 10 p. 100 de vanadium Fe^3C. 60 (V^4C^3) et enfin, d'un ferrovanadium à 9 p. 100 de carbone et 33 p. 100 de vanadium Fe^3C.75 (V^4C^3).

Aussi étais-je conduit à exprimer l'opinion suivante[4] :

A mesure que la teneur en vanadium augmente et lorsque le carbone est en proportion suffisante, on tend à obtenir le carbure V^3C^2 voisin des carbures déjà isolés par M. Moissan. Les recherches de ce savant ont d'ailleurs montré avec quelle facilité le vanadium se combinait au carbone sous l'influence d'une élévation de température. En élevant la température, on obtiendrait successivement les carbures

$$V^3C, \quad V^3C^2, \quad V^2C^2$$

de plus en plus infusibles.

Nos recherches sur les aciers au vanadium confirment complètement les conclusions de M. Moissan ; et le fait que le vanadium se combine d'autant plus facilement au carbone que la température est plus élevée explique pourquoi le carbure de vanadium prédomine de plus en plus dans le résidu. Ce carbure est extraordinairement fragile, très dur, presque infusible ; c'est donc bien à sa présence qu'il faut attribuer la fragilité des aciers au vanadium et aussi leur peu d'homogénéité.

Les recherches que nous continuons dans cette voie confirmeront peut-être ces premiers résultats. S'il en était ainsi, elles auraient un grand intérêt au point de vue métallurgique. Elles fourniraient l'explication de quelques observations bien établies, mais dont la raison d'être n'apparaissait pas nettement.

Les aciers au vanadium présentent des propriétés très différentes, presque contradictoires entre les mains d'un même expérimentateur. Ne pourrait-on pas attribuer l'étrangeté des résultats obtenus à ce carbure de vanadium V^3C^2 remarquablement stable, difficilement fusible ? Les travaux de M. Moissan ont montré que parmi les corps dont la densité est inférieure à celle de l'acier, il était un des plus réfractaires.

Le carbure se solidifierait le premier et, par suite de sa légèreté, pourrait se déplacer, s'accumuler en certains points, rendant, à cause de sa nature toute spéciale, l'acier non homogène et

plus fragile. Ce serait là l'explication des rendements très irréguliers des aciéries de Trignac.

Là aussi, serait l'explication des échecs éprouvés en ajoutant aux aciers du ferrovanadium préparé au four électrique. Il semblait, en effet, difficile d'attribuer à la teneur relativement faible en carbone de ces ferrovanadiums les mauvais résultats obtenus. Mais il nous paraît plutôt très vraisemblable que, par l'addition de ce ferrovanadium, on n'introduit dans le bain d'acier que très peu de vanadium et, au contraire, un constituant peu fusible, léger, dur et fragile, qui se répartit mal dans l'acier et n'est pour lui qu'une cause de fragilité.

Cette théorie très simple expliquait aussi pourquoi M. Marchal, en chauffant dans un creuset de plombagine de l'acier auquel il ajoutait du vanadium, avait obtenu des résultats déplorables. Il s'était formé du carbure de vanadium infusible, léger, qui s'était accumulé en divers points, rendant l'acier hétérogène et fragile. C'était là la raison d'être des échecs subis par un grand nombre de métallurgistes et la conclusion était que les ferrovanadiums ne devaient contenir qu'une très faible quantité de carbone.

Ainsi se trouvait établie la technique de la métallurgie du vanadium, grâce aux indications de M. Choubley, aux remarquables recherches de M. Arnold et à mes propres travaux. Le vanadium doit être ajouté peu de temps avant la coulée sous la forme d'un alliage contenant de 20 à 25 p. 100 de vanadium et ne renfermant presque pas de carbone.

On n'a aucun intérêt à se servir de ferrovanadium contenant plus de 25 p. 100 de vanadium, parce qu'on augmente inutilement le prix de revient de l'alliage et que cet alliage coûteux devient difficile à fondre et très facile à oxyder.

Ces résultats ont été bientôt confirmés par les recherches indépendantes de M. Guillet. J'ai eu en effet le plaisir de voir adopter, en partie, mes conclusions par ce savant métallurgiste dans une note aux Comptes Rendus de l'Académie des sciences, en date du 8 août. Ses essais ont porté en particulier sur des aciers à haute teneur en vanadium.

La résistance va en croissant en allant de l'extrémité d'une barre à l'autre. Or, plus la résistance est grande, plus la micrographie accuse de carbure de vanadium à la section de rupture de l'éprouvette. L'hétérogénéité de ces aciers paraît être due au carbure de vanadium de faible densité qui, existant dans le bain d'acier fondu, tend à remonter à la surface.

En résumé, ces nouvelles recherches nous obligent à revenir sur les conclusions de notre communication du 8 février 1904. Elles établissent, en effet, que :

1° Les aciers au vanadium perlitiques, recuits à 900° et refroidis lentement (aciers normaux), n'offrent pas plus de fragilité que les aciers ordinaires à même dose de carbone et qu'à même résistance, ils sont très sensiblement moins fragiles.

2° Ces aciers semblent particulièrement sensibles aux traitements thermiques et mécaniques.

3° Les aciers à haute teneur en vanadium, dont tout le carbone est à l'état de carbure, sont absolument hétérogènes.

Ceci est dû fort probablement au carbure de vanadium qui, préexistant dans le bain et ayant une faible densité, tend à remonter à la surface.

M. Guillet[3] revenant ainsi sur son opinion première, ratifiait les conclusions de M. Arnold et ma théorie sur l'hétérogénéité des aciers au vanadium. Malheureusement, l'étude de l'action du vanadium sur les

aciers est très laborieuse parce qu'il est nécessaire de procéder au préalable à leur analyse complète. J'ai été amené en effet à constater que la plupart des ferrovanadiums préparés, il y a trois ans, contenaient des quantités parfois considérables de soufre, d'arsenic et même de cuivre. En sorte qu'il est nécessaire de s'assurer que les aciers hétérogènes et fragiles sont bien exempts de ces éléments.

Néanmoins, il reste bien établi, comme l'avait montré M. Arnold, que les aciers au vanadium contenant moins de 0,6 de vanadium et peu carburés présentent un très grand intérêt. La comparaison des essais exécutés par MM. Arnold, Hadfield, Guillet m'a permis d'établir que, de tous les éléments, le vanadium était, après le carbone, celui qui agissait le plus sur le fer.

En résumé, les corps qui paraissent les plus voisins par leurs propriétés chimiques ont des effets très différents dans leur action sur l'acier. Le vanadium se rapproche des métalloïdes, carbone, phosphore, arsenic ou du cuivre. Par l'addition d'une très faible quantité de ces éléments, la limite élastique, la charge de rupture de l'acier s'élèvent brusquement. Au contraire, avec les métaux comme le nickel, le manganèse, le chrome et surtout le tungstène, ces constantes s'accroissent lentement, pour décroître de même.

La chute est brusque, brutale même avec l'arsenic, le cuivre et le carbone, rapide avec le vanadium.

Dans l'industrie, on se sert des aciers chrome vanadium et surtout des aciers au nickel vanadium.

L'addition du vanadium aux laitons et aux bronzes ne paraît pas avoir fourni de résultats pratiques et, pour les anciens essais, je ne puis que renvoyer aux ren-

seignements publiés dans mon petit livre sur le vanadium[1].

(43). Usages divers. — Le premier emploi du vanadium fut la préparation d'une encre noire imaginée par Berzélius. Böttger l'améliora en se servant d'acide pyrogallique au lieu de tannin. En 1871, Pinckney breveta une encre d'aniline au vanadium appelée *Jetoline*, qui eut un grand succès. Pendant longtemps, le vanadium n'eut pas d'autre application. En vain, dès 1861, Sainte-Claire-Deville en proposa-t-il l'emploi en céramique ; en vain aussi, dès la même année, cet illustre chimiste et le capitaine Caron en ont-ils pressenti le rôle en sidérurgie.

Le vanadium commence à trouver un emploi industriel dans l'impression, vers 1876; la facilité avec laquelle il se réduit et s'oxyde permet de le considérer comme un véhicule pour l'oxygène. Empruntant l'oxygène à l'air, il se transforme en acide vanadique; puis, en présence d'un corps réducteur, il l'abandonne pour passer à l'état de tétroxyde ou quelquefois même à l'état de trioxyde. En impression, les sels de vanadium concourent à la déshydrogénation de l'aniline avec le chlorate alcalin et fournissent des noirs aussi solides que par les méthodes plus anciennes au sulfure de cuivre.

L'étude complète du rôle du vanadium et de son meilleur emploi en impression fut faite par G. Witz en 1876 (Bull. Rouen). Ce chercheur montra que des quantités extrêmement faibles de vanadium, 1/270000 permettaient d'oxyder les solutions de chlorhydrate d'aniline et de préparer des noirs solides. Il établit les

conditions les plus favorables pour ce mode d'impression. Malgré son prix alors très élevé de 300 à 400 francs le kilogramme, le vanadium pouvait s'employer concurremment avec le sulfure de cuivre, parce qu'il suffit, en effet, de prendre une quantité de vanadium correspondant à 1/100000 ou même à 1/200000 du poids du chlorhydrate d'aniline pour obtenir, par impression, une oxydation suffisante en peu de jours à la température de 25° C.

M. Witz s'exprime ainsi sur ses recherches :

On doit à Roscoe la découverte du vanadium en assez grande abondance... Après avoir servi aux beaux travaux de ce savant, les résidus, environ 100 onces d'acide vanadique, constituant la quantité la plus considérable qui ait été produite jusqu'alors, furent, au printemps de 1870, répartis entre divers fabricants de produits chimiques en Angleterre. C'est ainsi que J. Lightfoot fut mis à même de remplacer si heureusement le cuivre par le vanadium...

L'attention a été appelée sur les remarquables propriétés du vanadium par un mémoire important de Antony Guyard, en 1876... Guyard n'a expérimenté les composés du vanadium qu'à la suite des brevets pris par Dincney, celui pris en Belgique et relaté par Guyard, date de 1874...

Je suis arrivé à employer dans l'impression une proportion de vanadium tellement minime... que suivant moi ce n'est guère que par *cent millièmes* du poids de sel d'aniline qu'il peut opérer. Bien plus, je me suis assuré que pour l'impression, l'on ne pouvait dépasser notablement ces dosages si faibles, sous peine de décomposer la couleur épuisée elle-même...

Après les essais en petit, je n'ai éprouvé aucune difficulté à réussir industriellement et à remplacer totalement en grand la préparation au sulfure de cuivre...

Le sulfure de cuivre peut donc être supprimé définitivement, et avec lui disparaîtront les accidents qui provenaient de sa trop facile transformation en sel de cuivre soluble, en

attaquant les lames d'acier et hâtant la décomposition des couleurs, aussi bien que les ennuis de sa préparation et de sa conservation.

Voici une recette d'usage courant :

6 700	grammes	d'empois d'amidon de blé.
1 000	—	épaississant à l'amidon grillé foncé.
1 000	—	eau.
800	—	sel d'aniline.
150	—	aniline.
400	—	de chlorate de soude,

Ajouter au moment de l'emploi, 500 l. d'une solution de chlorure de vanadium, 8 gr. de vanadate d'ammoniaque dissous dans 40 gr. d'KCl et 80 cc. d'eau, réduit à chaud avec 10 gr. de glycérine et étendu à 20 litres par addition d'eau.

C'est d'ailleurs aux recherches de MM. Osmond et Witz que l'on dut de voir, en 1875, le vanadium à 300 francs le kilogramme au lieu de 1 000 francs.

M. Hélouis, qui s'est beaucoup occupé du vanadium, a préparé une encre indélébile et pris de nombreux brevets, au nombre desquels on peut citer un brevet revendiquant la préparation des anhydrides d'acides et en particulier de l'anhydride sulfurique, un autre pour la préparation d'oxycellulose. Ces brevets n'ont jamais été appliqués.

L'usage des sels de vanadium a été proposé aussi en photographie, notamment par MM. Lumière[1]. La liqueur violette, obtenue par la réduction des vanadates au moyen du zinc et de l'acide sulfurique, possède des propriétés tellement réductrices, qu'elle peut être utilisée comme énergique développateur, même si la solution est très acide.

Certains sels vanadiques peuvent se réduire sous l'influence de la lumière. Le chlorure, le phosphate et le tartrate potassico-vanadique sont les plus sensibles à l'action de la lumière.

Le chlorure s'obtient en dissolvant à froid l'acide vanadique par l'acide chlorhydrique concentré. Cette solution très instable se laisse déjà dissocier par l'eau. On ralentit la dissociation par addition d'alcool. Avec ce liquide, on prépare des papiers gélatinés sensibles; en les exposant à la lumière, sous un positif, on obtient rapidement une épreuve peu intense, que l'on peut accentuer et fixer à l'aide d'amines aromatiques. Mais les images produites sont toujours faibles. Il en est de même de celles obtenues avec le phosphate ou le tartrate.

Enfin on a essayé, à Copenhague, d'utiliser en céramique le pouvoir colorant des oxydes de vanadium. En verrerie, on a pu obtenir aussi quelques nuances nouvelles.

CHIMIE ANALYTIQUE

(44). Recherche qualitative. — Au chalumeau les oxydes de vanadium se dissolvent avec le borax et le, sel de phosphore, en formant une perle transparente dans la flamme intérieure et dans la flamme extérieure. Incolore ou jaune, s'il y a beaucoup de vanadium dans la flamme extérieure, elle devient d'un beau vert dans la flamme intérieure.

La recherche microchimique du vanadium peut être réalisée en produisant un précipité de *métavanadate d'ammonium*, qui se présente sous forme de petits cristaux lenticulaires très biréfringents (fig 19). Pour cela,

on fond au rouge avec du nitre le composé dans lequel on cherche le vanadium; on dissout dans l'eau le produit de la fusion et on ajoute des cristaux de chlorure d'ammonium. Cette solution, acidulée par l'acide acétique et traitée par le nitrate d'argent, fournit ensuite un précipité jaune qui, chauffé avec de l'acide acétique dilué, se convertit en *pyrovanadate d'argent* sous forme de petites baguettes orangées (fig. 20).



Fig. 19 (d'après l'*Encyclopédie chimique*).

Le vanadium possède un grand nombre de réactions colorées. Les solutions de vanadates alcalins neutres sont incolores; elles deviennent jaunes, orangées ou rouges par l'addition d'un acide. Si on acidifie légèrement ces solutions et qu'on y ajoute de l'éther et de l'eau oxygénée, il se produit une coloration rouge ou rose, qui permet de déceler 1/80000 de vanadium. Les solutions neutres traitées par le tannin deviennent noires ou bleues suivant la quantité de vanadium. On décèle ainsi le 1/10000. L'éther contenant de l'éthenol additionné d'acide pyrogallique produit une belle coloration rouge. D'après M. Matignon[1], on peut déceler ainsi 1/84000.

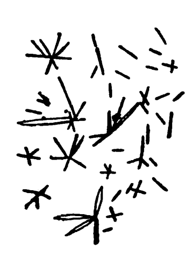


Fig. 20 d'après l'*Encyclopédie chimique*).

Les solutions de vanadates alcalins traitées par les réducteurs : acide sulfureux, hydrogène sulfuré, acide oxalique, alcool, sucre, zinc en présence d'acide chlorhydrique, deviennent bleues. Avec le zinc, la réduction va plus loin, comme nous l'avons vu. Par ébullition avec l'acide chlorhydrique, on obtient des solutions vertes

renfermant des oxychlorures intermédiaires entre V^2O^5 et V^2O^4.

Après addition d'un alcali, d'ammoniaque en particulier, les vanadates alcalins se colorent sous l'action de l'hydrogène sulfuré en beau rouge pourpre, par suite de la formation d'un sulfovanadate. En décomposant par un acide cette solution rouge, on sépare le vanadium à l'état d'oxysulfure brun $Va^2O\ S^3$.

Les vanadates alcalins seuls sont solubles et encore le métavanadate d'ammoniaque est-il peu soluble; par ébullition ou sous l'action d'un acide même très faible, les orthovanadates sont transformés en pyro, puis en métavanadates. En solution légèrement ammoniacale, le chlorure de baryum et le chlorure de manganèse, et, en solution acétique, les sels d'uranium et de bismuth précipitent tout le vanadium sous forme de vanadates simples, sauf pour l'uranium qui forme un vanadate double d'uranyle et d'ammonium.

(45). Séparation et dosage du vanadium. — Le vanadium est dosé quantitativement à l'état de :

V^2O^5 anhydride vanadique, facteur pour V : 0.561.
V^2O^4 tétroxyde de vanadium, facteur pour V : 0.6155.
Vanadate de baryum $V^2O^5.\ 2\ BaO$ facteur pour V : 0.2092
Vanadate d'urane $V^2O^5.\ 2U^2O^3$ facteur pour V : 0. 1355.

Il est dosé volumétriquement en solutions acides, soit en ramenant par le sulfate ferreux du maximum d'oxydation à V^2O^4, soit, au contraire, en oxydant par le permanganate de potassium les solutions bleues qui renferment V^2O^4 et en les amenant au maximum d'oxydation. Dans le premier cas, on opère à la touche pour

déterminer la fin de la réaction. La décoloration de la liqueur indique dans le second cas que tout le vanadium est peroxydé. On a cherché aussi à déterminer la quantité de chlore mise en liberté par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide vanadique.

Pour séparer le vanadium des alcalis, on précipite le vanadium à l'état de vanadate de baryum en solution ammoniacale, de vanadate mercurique en solution légèrement nitrique, de vanadate double d'uranium et d'ammoniaque $2UO^3(NH^4)^2OV^2O^5+H^2O$ ou de métavanadate d'ammoniaque. On peut encore décomposer le sulfovanadate par un acide. Ces deux dernières réactions permettent de séparer le vanadium des alcalino-terreux ; mais il est plus simple d'évaporer à sec et de fondre avec les carbonates alcalins ou mieux par le bisulfate de potassium et de redissoudre par l'eau. On sépare le vanadium — des métaux (Cu, Pb, Mo...) des métalloïdes (As, Sb...) précipitables par H^2S en solution acide par ce réactif — de l'alumine, du fer, du chrome par le sulfure d'ammonium; mais il est nécessaire de répéter plusieurs fois la précipitation — du phosphore, en décomposant le sulfovanadate, ou comme l'a montré M. Carnot[2], en précipitant le phosphore en solution légèrement ammoniacale par le chlorure de strontium. L'acide vanadique n'est pas précipité dans ces conditions, alors que le phosphate ou l'arséniate de strontium sont insolubles; cette réaction pourrait servir, à la rigueur, à séparer aussi le vanadium du molybdène et du tungstène. La séparation des acides vanadique et tungstique est une des plus difficiles, et il n'existe encore aucune méthode bien précise pour l'exécuter. La meilleure consiste à précipiter par le

nitrate mercureux, à filtrer et à traiter les sels mercureux desséchés par l'acide chlorhydrique concentré ou mieux par l'acide sulfurique. La solution acide est étendue d'eau, le vanadium passe presque entièrement en solution, alors que le tungstène reste à l'état d'anhydride tungstique insoluble. On peut encore séparer le vanadium à l'état de métavanadate d'ammoniaque; mais il retient toujours du tungstate d'ammoniaque. *Une règle générale à observer est d'éviter l'emploi de vases en platine quand on fond des alcalis en présence d'un composé de vanadium.* J'ai remarqué que dans tous les cas, il y avait attaque du platine comme dans le cas du phosphore ou de l'arsenic.

Minerais. — Les minéraux de vanadium que l'on rencontre le plus ordinairement sont les vanadates et, en particulier, celui de plomb. Le minerai finement pulvérisé est attaqué par l'acide nitrique à chaud.

Le résidu non attaqué et la gangue sont séparés par filtration et mis de côté pour des recherches ultérieures. La liqueur nitrique est évaporée à sec au bain-marie en présence d'acide sulfurique. Le plomb et le calcium sont précipités et éliminés par filtration; la solution sulfurique est débarrassée de tous les métaux et métalloïdes précipitables en solution acide par l'hydrogène sulfuré. Leur séparation et leur dosage sont effectués d'après les méthodes ordinaires.

Le vanadium reste en solution avec le phosphore, le fer, le chrome, l'aluminium, l'uranium, s'il y a lieu. La solution est concentrée pour éliminer l'hydrogène sulfuré, le soufre et pour achever la précipitation de l'arsenic. La solution est alors traitée par l'ammoniaque et l'eau de brome. L'uranium, l'alumine et le chrome

précipitent d'abord. On filtre très rapidement et on chauffe. Le fer et le manganèse se précipitent dans ces conditions sans entraîner beaucoup de vanadium. En répétant une fois ou deux la précipitation, on peut séparer tout le fer du vanadium mieux que par le sulfhydrate.

Le vanadium et le phosphore restent en solution. On peut les séparer en transformant le vanadium en sulfovanadate et en décomposant la solution de sulfovanadate par un acide. Le sulfure est calciné à l'air pour se transformer totalement en acide vanadique. On doit chauffer jusqu'à poids constant, en ajoutant dans l'intervalle quelques gouttes d'acide nitrique. Le résidu est fondu avec les carbonates alcalins pour y rechercher et doser la silice, et s'il y a lieu, le colombium et le tantale.

Quand on veut chercher de petites quantités de vanadium dans un minerai, on le fond avec de la soude ou le mélange des carbonates alcalins et on ajoute à la solution alcaline neutralisée du tannin ou on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré.

Produits d'art.— ACIDE VANADIQUE.— L'acide vanadique que l'on trouve dans le commerce a été préparé en général par le procédé de M. Herrenschmidt[1]. Il contient des impuretés et peut être additionné de substances étrangères.

Le meilleur moyen de l'analyser consiste, après avoir déterminé la teneur en eau par séchage à 115° jusqu'à poids constant, à le traiter par de l'acide oxalique. Tout l'acide vanadique se dissout, sauf un très léger résidu formé par un peu de silice ou de sable. La présence d'un résidu trop fort indiquerait une falsification, dont il serait facile de déterminer la nature.

La solution oxalique est traitée d'abord par $Ba(NO^3)^2$ pour doser S, puis par l'hydrogène sulfuré. As, Cu, Pb, Sn... précipitent et le précipité des sulfures bien lavé est épuisé successivement par le carbonate d'ammoniaque pour séparer l'arsenic, puis par le sulfure d'ammonium pour l'étain et l'antimoine et le résidu de l'épuisement est calciné.

La solution, débarrassée de ces impuretés, est concentrée pour chasser l'hydrogène sulfuré et traitée comme plus haut. L'évaporation à sec permet de déterminer la teneur en phosphore et en métaux alcalins.

Ferrovanadiums. — Aciers au vanadium. — Les alliages et les aciers réduits en copeaux sont attaqués par l'acide nitrique. La silice, les acides tungstique et molybdique se trouvent dans le résidu laissé après évaporation à sec. Pour éliminer complètement l'acide vanadique du résidu, on le traite par l'acide oxalique.

La liqueur nitrique, débarrassée du résidu, est évaporée à sec et le produit de l'évaporation est chauffé vers 300° pour éliminer la plus grande quantité possible d'acide nitrique. On redissout ensuite par l'acide oxalique et on traite par l'hydrogène sulfuré. L'arsenic, le cuivre, l'étain et le molybdène qui a pu rester en solution sont précipités. Après filtration, on traite les sulfures précipités et la liqueur, comme nous l'avons dit plus haut.

Cuprovanadium. — Laitons et Bronzes au vanadium. — Les alliages sont attaqués par l'acide nitrique et le cuivre est déposé électrolytiquement. L'acide stannique est filtré après électrolyse et l'analyse est continuée comme précédemment.

Aluminovanadium. — L'attaque peut être faite par

l'acide chlorhydrique, mais dans ce cas on ne peut plus doser l'arsenic. L'alumine se sépare complètement du vanadium par l'addition de l'ammoniaque et de l'eau de brome.

M. Blair[1] a indiqué la méthode suivante qui permettrait de doser rapidement le vanadium s'il ne se trouve pas en présence de chrome, de molybdène ou de tungstène. L'alliage est attaqué par l'acide nitrique ; la liqueur est évaporée à sec et le résidu calciné pour décomposer les nitrates. La masse est ensuite fondue avec un mélange de carbonate et de nitrate de sodium (6 fois la prise d'essai, 10 p. CO^3Na^2, 1 p. NO^3Na) ; après refroidissement, le produit de la fusion est repris par l'eau ; la liqueur est acidifiée par NO^3H, bouillie pour chasser CO^2 et traitée par du nitrate mercureux tenant de l'oxyde de mercure en suspension ou maintenu au contact de mercure.

Le vanadium se précipite à l'état de vanadate mercureux avec le phosphore, le chrome, le tungstène et le molybdène. Le précipité séché et calciné est repris par le mélange de carbonate et de nitrate de sodium, dissous, filtré et mis au contact de chlorure d'ammonium en morceaux pour obtenir du métavanadate d'ammonium.

Ferrovanadium carburé. — De l'étude des carbures de vanadium (§ 42), il résulte que la présence du vanadium sous cette forme est, sinon nuisible, tout au moins inutile au point de vue de l'amélioration des aciers. On peut le doser avec une grande exactitude en attaquant l'alliage par l'acide chlorhydrique ; le carbure de vanadium n'est pas attaqué.

Dosage volumétrique. — Dans certains cas, il est intéressant de ne doser que le vanadium ; les méthodes

volumétriques sont alors les plus avantageuses, à cause de la rapidité avec laquelle on peut effectuer le dosage.

La plus employée est celle de Lindemann[1]. Elle est fondée sur la réduction de l'acide vanadique, en solution sulfurique, par une solution titrée de sulfate ferreux ou mieux de sel de Mohr. La liqueur, d'abord jaune, passe au vert, puis au bleu. On reconnaît que la réaction est terminée quand une goutte du liquide produit une coloration bleue au contact d'une solution de ferrocyanure de potassium très étendue.

Pour que la réaction soit complète, il faut un grand excès d'acide sulfurique afin de maintenir en solution tout le vanadium. En solution neutre, il peut se déposer un vanadate de tétroxyde de vanadium qui est insoluble.

Cette réaction se produit en présence du fer et du chrome, à la condition de transformer le fer à froid en sel ferrique par le permanganate. L'addition du permanganate permet aussi d'oxyder tout le vanadium.

On a proposé aussi d'autres méthodes fondées, les unes sur l'emploi des sulfates ou de l'acide sulfureux, les autres sur la réduction du vanadium par l'acide chlorhydrique bouillant. M. Campagne[1] a mis au point cette dernière méthode et l'a rendue très pratique. Il a montré d'abord que, contrairement à l'opinion de M. Rosenheim, en évaporant plusieurs fois en présence d'acide chlorhydrique concentré une solution contenant du vanadium, on l'amenait à l'état de $VOCl^2$. Les alliages attaqués par l'acide nitrique sont évaporés à sec, légèrement calcinés et dissous dans l'acide chlorhydrique. La majeure partie du fer est enlevée par l'éther. On évapore plusieurs fois la solution en présence d'acide chlor-

hydrique concentré et on titre au permanganate. S'il y a du chrome, on ajoute un grand excès de permanganate et on fait bouillir. On réduit l'excès de permanganate par du papier et on titre l'acide chromique au sel de Mohr. On ne doit avoir en solution que 100 milligrammes de vanadium.

TITANE

DÉCOUVERTE. — DIFFUSION. — MÉTAL

(46). Découverte. — En 1791, un prêtre anglais, Gregor[1] eut l'idée d'étudier un sable assez dense, qui se trouve en grande abondance dans une vallée de la paroisse de Menakan, province de Cornouailles. Cette vallée est traversée par un ruisseau dont la source principale est dans la vallée de Gondilly. Le sable était de couleur noire et ressemblait à de la poudre à canon. Broyé, il formait une poudre attirable à l'aimant et sa densité était de 4,427.

Pour analyser ce sable, Gregor le traita plusieurs fois par l'acide nitrique après l'avoir calciné; puis il attaqua le résidu par l'acide sulfurique concentré. Grâce à cette méthode laborieuse et patiemment conduite, il sépara le fer et le manganèse de l'acide inconnu; son analyse lui fournit :

Oxydes de fer et de manganèse. (Ce dernier en petite quantité) .	46 gr. 9/16
Chaux brune rougeâtre	45 —
Terre siliceuse.	3 1/2

Il en conclut que cette chaux différait par ses caractères de toutes les substances connues, et, après avoir pris

l'avis d'un de ses amis, minéralogiste de valeur, il se décida à la considérer comme nouvelle et comme l'oxyde d'un métal qu'il nomma *ménakanite*.

Cette remarquable étude tomba dans l'oubli. Or, en 1795, Klaproth en analysant un minéral rouge brun, provenant de Hongrie, et connu par les minéralogistes d'alors sous le nom de schorl rouge (rutile) trouva que ce *fossile* était presque entièrement composé d'une terre nouvelle, qu'il appela *titanium* (de Titan). Il ne la rangea pas au nombre des terres, parce qu'en chauffant avec du charbon, il réussit à obtenir un produit jaune d'or qu'il considéra comme un métal.

Deux ans plus tard, il retrouva le titane dans le sable analysé six ans auparavant par Gregor. L'analyse de Gregor était exacte; la *ménakanite* était le même métal que le *titane*. La découverte et le droit de nommer l'élément trouvé lui appartenaient incontestablement. Les chimistes ont cependant préféré le nom de titane, à cause de la grande célébrité de Klaproth. Il faut convenir que le nom de menakanium est peu euphonique.

(47). Diffusion. — Après la découverte de Klaproth, on retrouve le titane dans un grand nombre de minéraux. Vauquelin montre que l'oisanite ou anatase est son oxyde. Klaproth et Cordier établissent que le titanite et le sphène sont des silicotitanates de chaux.

On découvre des fers titanés analogues au sable de Gregor à Ohlapian en Transylvanie, dans l'Isère. D'après Lowitz, le fer titané provenant de l'Oural contient : acide titanique 53 °/₀, oxyde de fer 47 o/o. Ekeberg retrouve, à Westraferhbö, le titane combiné à l'acide chromique; mais d'après Vauquelin, la teneur en chrome est très faible.

Ce dernier chimiste et Fourcroy mentionnent l'existence du titane dans la gangue de la mine de platine. Sainte-Claire Deville, en 1861, le signale dans la bauxite, Marignac, en 1866, dans les minerais du colombium et il explique par la présence de cet élément l'erreur d'Hermann. A la même époque, Riley[1] (1862) trouve du titane dans un grand nombre d'argiles. Son observation est confirmée par Seger[1]. Ce savant mit en évidence l'influence du titane sur la fusibilité des argiles et sur la coloration qu'elles prennent après leur cuisson. D'ailleurs, le titane se rencontre dans la plupart des argiles. Les recherches d'un grand nombre de chimistes établissent que le titane entre dans la composition de la plupart des roches, quartz de Rabastens, trapp et basalte, mica, corindon. Dieulafait, dont nous avons rapporté les belles recherches sur la diffusion du vanadium, montre que le titane existe dans les roches primitives. Aussi retrouve-t-on cet élément dans leurs produits de décomposition. D'après M. Dunnington[1], les terres végétales contiennent en moyenne 0,5 p. 100 d'acide titanique, et on peut en trouver jusqu'à 3 p. 100. Les plantes en renferment et peut-être les tissus et les organes des animaux.

La diffusion de cet élément est plus grande encore que celle du vanadium; la quantité est supérieure à celle du carbone, élément pourtant considéré à juste titre comme commun.

(48). Métal. — Gregor et Klaproth avaient essayé de réduire l'acide titanique par le charbon, et ils crurent avoir isolé le métal, parce qu'ils avaient aperçu quelques grains cuivrés d'éclat métallique. A leur suite, nombre de chimistes commirent semblable erreur. Löwitz et Lampa-

dius, à deux reprises, en 1797 et en 1800, obtinrent des résultats identiques. A la même époque, Vauquelin et Hecht[2] essayèrent d'obtenir le titane en opérant dans les conditions suivantes :

Lorsqu'on veut réduire l'oxyde de *titane*, on prend l'oxalate de *titane* ou son oxyde; on le mêle avec de l'huile, dé manière à en faire une pâte qu'on introduit dans un creuset de charbon; on place celui-ci au milieu d'un creuset en terre brasqué et on expose le tout à la chaleur la plus élevée qu'on puisse produire. Dans un travail fait par M. Hecht, nous avons obtenu, en opérant de cette manière, une substance cristallisée en aiguilles noirâtres, ayant le brillant métallique, et une autre substance d'un rouge de cuivre que nous avons considérée comme étant le titane réduit. M. Laugier, qui a fait de nouvelles expériences sur le *titane*, pense que la véritable couleur de ce métal est le jaune d'or, parce qu'il a obtenu dans plusieurs réductions une matière qui avait cette couleur.

Pour tout le monde, le titane était un métal rouge comme le cuivre; aussi, quand Wollaston[1] étudia, en 1824, les scories ferrugineuses retirées deux ans avant des hauts fourneaux de l'usine de Merthyr-Tidwill, crut-il que les petits cristaux rouges et brillants, pris autrefois pour des pyrites, étaient du titane métallique.

Dés l'année 1757, Grigon avait signalé, en effet, ces petits cubes métalliques, et il les avait décrits comme pyrites de fer. On retrouva de semblables cristaux, en 1800, dans les scories des forges de la *Clydė* (Ecosse), dans celles de *Lowmoor* près Bradford (Yorkshire), à *Pidding* (Derbyshire). Les recherches de Wollaston appelèrent de nouveau l'attention sur ces cubes brillants :

Il y a déjà quelque temps que le Dr Walchneer de Fribourg-en-Brisgau, a observé dans les hauts fourneaux du

pays de Bade, particulièrement à Kandern, des cristaux cubiques de titane métallique parfaitement semblables à ceux décrits par Wollaston. M. Zinken vient de faire une observation analogue en examinant les scories d'un haut fourneau situé à Magdesprung; M. Karsten qui, de son côté, a aussi reconnu ces mêmes cristaux de titane dans les scories de plusieurs forges d'Allemagne, a rappelé de plus que Grigon les avait déjà signalés en 1757; mais on les prenait à cette époque pour des pyrites de fer.

Zinken parvint en outre à volatiliser ces cubes à haute température, et Wœhler[4], qui eut le grand mérite de déterminer le premier la nature de ces cristaux, confirma son observation. Wœhler montra qu'ils étaient constitués par un mélange d'azoture et de carboazoture de titane. Ces cristaux pouvaient se grouper en masses considérables; on trouva, dans un haut fourneau de *Rübeland* (Harz), une masse de quarante kilogrammes.

Après la découverte de Wœhler, de nouveaux essais furent faits pour obtenir le titane métallique. Berzélius[3], en décomposant à chaud le fluotitanate de potassium par le potassium, prépara le titane impur sous forme d'une poudre noire. Wœhler[4] répéta cette expérience, mais pour éviter l'action de l'azote de l'air, il opéra dans une atmosphère d'hydrogène. Sa poudre, comme celle de Berzélius, était grise et ressemblait à du fer réduit par l'hydrogène à basse température. Au microscope, elle prenait un éclat métallique.

Merz essaya de préparer le titane cristallisé en opérant en présence du zinc comme dans la préparation du silicium cristallisé; mais le titane se présentait encore sous la forme d'une poudre amorphe.

La décomposition du tétrachlorure de titane par le gaz ammoniac n'a fourni à Liebig que des paillettes

cuivrées. Ebelmen ne fut pas plus heureux en se servant de l'hydrogène comme réducteur. Par l'emploi du sodium, Robinson et Hutchins, Deville et plus tard MM. Nilson et Pettersson, n'ont pas pu obtenir le titane pur. M. Lévy[2] ne réussit pas mieux en faisant réagir les vapeurs de tétrachlorure sur du titane amorphe ou sur d'autres métaux réducteurs.

L'anhydride titanique n'est pas réduit par le sodium, par le magnésium ni même par l'aluminium à l'état de métal pur.

Seul le charbon, à la température de l'air électrique, permet de préparer, non pas le titane pur, mais un titane peu carburé. Cette préparation est une des plus difficiles à réaliser au four électrique, parce qu'il faut se placer dans des conditions telles qu'il ne se forme pas d'azoture, et atteindre une température inférieure au point de volatilisation de l'anhydride titanique, mais suffisante pour réduire l'oxyde inférieur qui tend à se produire. La fonte obtenue est plus ou moins carburée ; voici quelques-uns des résultats obtenus par M. Moissan[4].

	AMPÈRES	VOLTS	TEMPS de chauffage.	CARBONE	CENDRES
			minutes.	p. 100	
Rutile et charbon .	1000	70	15	15.3	3.3
Rutile et charbon .	1200	70	12	11.2	2.0
Rutile et charbon .	1000	60	12	8.2	2.4
Anhydride titanique et charbon . . .	1100	70	10	7.7	4.5
Carbure de titane et oxyde	2000	60	9	4.8	2.1

Pour affiner cette fonte, on la mélange à de l'anhydride titanique et on chauffe encore le mélange au four électrique. On peut dans ces conditions abaisser la teneur en carbone jusqu'à 2 p. 100.

En résumé, le titane pur n'a pas encore été obtenu.

(49). Propriétés physiques. — La poudre de Wœhler et le titane légèrement carburé de M. Moissan ont des propriétés un peu différentes.

La poudre brûle dans l'air avec une vive scintillation comme l'urane. Dans l'oxygène, l'éclat de cette flamme est incomparable. La couleur de la poudre est grise ; elle ne s'agglomère pas. Sa densité est de 3,5.

Le titane carburé fondu est blanc ; il est dur et cassant. Il raye le cristal de roche et l'acier, mais se réduit facilement en poudre au mortier d'Abich, puis au mortier d'agate. Sa densité est de 4,87. D'après MM. Nilson et Pettersson, la chaleur spécifique serait de :

o à 100° — 0.1125
o à 211° — 0.1280
o à 440° — 0.1620

(50). Propriétés chimiques. — La poudre et le titane fondus sont attaqués par l'oxygène, le soufre, l'azote, le phosphore en vapeur. Les acides l'attaquent même à froid et la réaction la plus violente a lieu avec l'eau régale fluorhydrique. La poudre décompose l'eau à 100°, alors que le titane fondu reste inaltéré à cette température. Ce n'est qu'à 800° que le titane décompose la vapeur d'eau, d'après M. Moissan.

Le chlore attaque la fonte de titane la moins carburée vers 350° et, tout dernièrement, M. Vigouroux [1] a proposé d'utiliser cette réaction pour préparer le chlo-

rure de titane. Le chlore forme trois combinaisons avec le titane :

$TiCl^2$: Poudre noire très avide d'eau, décomposée avec dégagement d'hydrogène, produit de la décomposition du sesquichlorure par la chaleur.

Ti^2Cl^6 : Sesquichlorure, se présente sous la forme d'écailles violettes non volatiles, quand il est préparé par voie sèche en réduisant le tétrachlorure par l'hydrogène, ou en belles aiguilles quand on réduit par l'étain une solution de tétrachlorure.

$TiCl^4$: Tétrachlorure, s'obtient comme tous les chlorures les plus chlorés, par l'action du chlore sur le métal, sa fonte ou un alliage, sur un mélange d'oxyde et de charbon. Liquide presque incolore, d'odeur piquante, fumant à l'air. Bout à 135°. Réduit à l'état métallique par les métaux alcalins.

Les oxydes de titane bien définis sont au nombre de trois.

TiO, protoxyde : obtenu par voie sèche en réduisant le métal par le charbon ou le zinc, par voie humide en précipitant une solution de protochlorure. S'oxyde très facilement.

Ti^2O^3, sesquioxyde : préparé par voie sèche, il se présente sous la forme de petits cristaux cuivrés isomorphes du fer oligiste, et, à l'état de précipité gélatineux brun foncé, quand on le précipite par l'ammoniaque de la solution chlorhydrique. Ce précipité s'oxyde rapidement en devenant bleu, puis blanc. L'oxyde bleu paraît être un titanate de titane. C'est ce composé qui prend naissance quand on traite une solution chlorhydrique ou sulfurique par l'étain ou le zinc.

TiO^2, bioxyde : c'est le terme stable, blanc à froid, jaune citron à chaud, il redevient blanc. Sa densité varie de 3,79 à 4,23 suivant son mode de préparation ou sa forme cristalline. Il ne se dissout après calcination que dans l'acide fluorhydrique, dans l'acide sulfurique concentré et bouillant ou par fusion avec le bisulfate ou le fluorhydrate de fluorure de potassium. Avec les carbonates alcalins, il fournit après fusion un titanate acide insoluble. Les solutions de cet oxyde dans les acides minéraux se décomposent sous l'action de la chaleur ou par dilution. Le précipité obtenu à chaud se filtre beaucoup mieux que celui formé à froid.

Les titanates alcalins sont solubles quand ils sont neutres et insolubles quand ils sont acides.

Les sulfures de titane ne s'obtiennent que par voie sèche, à l'aide du sulfure de carbone ou par fusion avec les persulfures. On prépare le bisulfure TiS^2 par l'action de l'hydrogène sulfuré sur du tétrachlorure. Ébelmen[2], en prenant soin de purger complètement d'air l'appareil a, le premier, pu obtenir du sulfure pur en lamelles cristallines jaune citron; fondu, ce sulfure forme une masse olivâtre. Il est stable à la température ordinaire, insoluble dans l'eau et les acides non oxydants. Il est attaqué par l'acide nitrique et l'eau régale.

Un mélange d'hydrogène et d'acide carbonique le réduit à l'état de sesquisulfure Ti^2S^3, l'hydrogène pur au rouge le ramène à l'état de sulfure Ti S.

La propriété la plus remarquable du titane est son affinité pour l'azote. On connaît Ti^2N^2, et Ti^3N^4. Avec le carbone, il fournit un carbure TiC analogue à celui que l'on retire des gueuses de fonte. Les cubes sont

un carboazoture $Ti^{10}C^2N^8$. Le siliciure SiT^2 est aussi dur que le diamant.

ALLIAGES. — Le titane s'allie au fer, au plomb, au cuivre, à l'étain, au cobalt, au tungstène et au molybdène.

POIDS ATOMIQUE. — Le poids atomique a été fixé à 48,1 par la Commission Internationale, d'après les résultats trouvés par Isidore et Thorpe, qui ont dosé le chlore dans le tétrachlorure.

MINÉRAUX. — GISEMENTS. — MINES

(51). Minéraux. — Les minéraux du titane sont formés d'oxydes ou de titanates simples ou complexes.

OXYDES. — L'anhydride titanique se rencontre sous trois formes.

Anatase. — Octaèdres à base carrée tronqués sur toutes les arêtes, dont la couleur varie du blanc jaunâtre au bleu et au brun foncé. P.S. = 3,83 à 3,95. D. = 5,5 à 6.

Micachistes. Quartz. Chlorite. Epidote.

Oisans, Bavière, Norvège, Oural, Brésil.

Rutile. (Nigrine, Ilménorutile). — Prismes cannelés mats, peu éclatants ou octaèdres à faces planes dont la couleur varie du jaune rougeâtre ou brun rouge ou au jaune d'or. P. S = 4,22 à 4,28. D = 6 à 6,5.

Micachistes, Granite, Syénite. Belles aiguilles dans le quartz hyalin. Les variétés nigrine et ilménorutile renferment 10 p. 100 de f r.

Saint-Yrieix, Norvège, Carinthie, Transylvanie, Brésil.

Hydrorutile, serait un rutile hydraté.

Brookite. — Lames minces système orthorhombique de couleur rouge. Très rares. P. S = 4,7. D. = 6.

Variété : Eumanite, Arkansite.

Titanates. — *Perowskite* (Dysanalyte). Titanates de calcium avec un peu de fer et de manganèse. Cristaux d'apparence cubique. Jaunes, bruns ou noirs. P. S. = 3,99 à 4,01. D. = 5,5.

Schistes chloriteux basaltes et calcaires cristallins.

La dysanalite renferme du colombium.

Titanates complexes. — *Polymignite.* Titanate et zirconate de cérium et d'yttrium. Petits cristaux prismatiques noirs, éclat assez vif presque métallique. Rayent le verre : cassure conchoïdale et brillante. P. S. = 4,77 à 4,85.

Roches syénitiques. Frederikswarn (Norvège), Beverly (Massachusets).

Sphène (Titanite) silicotitanate de calcium. Cristaux assez petits ou masses lamelleuses. Eclat résineux un peu adamantin; jaunes, verts bruns, rouges. P.S. = 3,3 à 3,7. D. = 5 à 5,5.

Granites, gneiss, syénites, micachistes.

Variétés : Guarinite, Greenovite, Ligurite, Pictite, Séméline, Ledérite, Aspidélite, Xanthitane, Castellite, Spinthère, etc.

Yttrotitanite (Keilhauite). Silicotitanate de calcium et de terres yttriques. Isomorphe avec le sphène. Noir brillant. P.S. = 3,52 à 3,73.

Mosandrite. Silicotitanate de chaux et de terres du groupe cérique. Prisme rhomboïdal droit. P.S. = 2,93 à 3,05.

Fers titanés. Groupe le plus important des miné-

CONSTITUANTS	RUTILE RIVOT	SPHÈNE PIÉMONT MARIGNAC	SPHÈNE ARENDAL ROSALES	PEROWSKITE ROSE	YTTRO-TITANITE ERDMANN	MOSANDRITE BERLIN	POLYMIGNITE	FER TITANÉS NORVÈGE RILEY	FER TITANÉS MÉNACANITE LAMPADIUS	FER TITANÉS ILMENITE KOBELL
Acide titanique. . .	96.41	38.57	40.92	59.00	29.05	9.90	46.30	40.80	43.5	46.92
Silice	«	32.26	31.20	»	50.00	29.93	»	1.58	3.3	1.01
Oxyde de fer	1.63	0.76	5.06	4.79	6.35	1.83	12.20	54.72	50.4	47.48
» manganèse.	0.15	0.76	»	»	0.67	»	2.70	»	0.9	2.73
» calcium. .		27.65	»	36.76	18.92	19.07	4.20	»	»	»
Terres yttriques . .		»	»	»	9.62	»	11.50	2.13	»	»
Terres cériques . . .		»	»	0.11	0.60	26.56	5.00	»	»	»
Zircone				»	»		14.14	»	»	»
Alumine.				»	6.09				1.4	»

raux du titane de formule générale mTi^2O^3, nFe^2O^3 (Friedel) ou $mTiO^2$, $nFeO$ (Pfordten). Tous cristallisent dans le système rhomboédrique. La teneur en titane varie de 10 à 50 p. 100.

Ilménite, washingtonite, isérine, ménachanite, hystatite, pyromélane, pararolombite, nigrine.

Picrotitanite, fer titané renfermant 15 p. 100 de magnésie.

(52), Gisements et mines. — Les minerais de titane les plus répandus et ceux qu'il serait intéressant de pouvoir traiter sont les fers titanés, le plus souvent alliés aux magnétites. Ils constituent des gisements énormes aux Etats-Unis, au Canada, en Norvège, en Suède et en Sibérie, où ils forment des montagnes entières.

Les gisements des Etats-Unis en particulier sont à peu près inépuisables. D'après M. Birkinbine[1], le plus puissant de cette région serait celui d'Adirondacks qui couvre 36 000 hectares et qui appartient à la Mac Intyre Iron C°. Dans ce gisement situé dans l'Etat de New-York, les fers titanés sont en relation avec une serpentine. On trouve encore des minerais titanifères dans le comté d'Essex, à Elisabethtown et Lake Sandford.

	Fe^2O^3	TiO^2
Split Rock mine (comté d'Essex). .	61.83	14.70
Iron Mountain — . .	55.82	16.37
Tunnel Hill — . .	49.17	16.45
Little Pond — . .	53.15	5.23
Lake Sandford — . .	87.20	10.73

Au Colorado, presque toutes les magnétites renfer-

ment du titane et de la silice. Les minerais les plus riches en titane proviennent des mines suivantes.

	Fe^2O^3	TiO^2
Iron Mountain	62	10
—	70.5	14
Grape Creck (comté de Costilla). . . .	45	13
— —	60	15

La plus forte teneur en titane se montre dans les magnétites provenant de l'Etat du Wyoming (Albany County et Iron Mountain).

	Fe^2O^3	TiO^2
Near Larane.	61.99	23.49
Near Larane.	73.52	23.18
Near Larane.	73.01	28.43

Des gisements importants existent aussi dans les États de New-Jersey (Church-Mine, comté Hunsterday, Naught Rightmine, comté Morris), de Washington (Norwick), de Minnesota (Misahi, Iron range).

Au Canada, les mines de *Saint-Urbain* près de la baie Saint-Paul ont une étendue considérable et le minerai qu'on en extrait renferme jusqu'à 35 p. 100 d'anhydride titanique.

En Suède, les minerais titanifères de *Taberg* sont exploités depuis trois siècles, tout en cherchant d'ailleurs à éliminer les parties les plus riches en titane. On rencontre l'hystatite en Norvège à *Kragerö* et la ménacanite à *Egersund*.

Près de *Miask* dans l'Oural, aux Monts Ilmen, les fers titanés sont très abondants et se rencontrent avec une miascite. La Sibérie possède des masses énormes d'ilménite mal reconnues.

On a essayé autrefois à Taberg de séparer des magné-

tites l'ilménite et en général les fers titanés trop riches en titane, parce qu'on attribuait à cet élément, comme on le fait encore, une influence fâcheuse sur le fer, la fonte ou l'acier. On a cherché à concentrer l'ilménite par lavage. Ces essais infructueux ont été repris de nos jours sans plus de succès, à cause des densités trop voisines de la magnétite et des divers fers titanés.

La séparation magnétique n'a fourni aucun résultat.

Fig. 21.

M. Gröndal[1] aurait réussi à séparer le titane au moyen du procédé qui lui a servi à éliminer le phosphore. Il commence par broyer à sec les minerais jusqu'à ce que le volume moyen soit de 8^{cm^3}. Par un broyage humide, à l'aide de broyeurs à boulets, on pousse la pulvérisation aussi loin qu'on veut. Les matières après broyage sont mises en suspension dans l'eau. Le courant d'eau arrive dans un séparateur magnétique dont le principe est peu différent de celui décrit à propos du tungstène, sauf que la déviation au lieu d'être produite dans l'air a lieu sur un courant d'eau. Le tambour en laiton C, qui tourne avec une vitesse de 80 à 100 tours à la minute, contient à l'intérieur des électroaimants puissants qui entraînent les particules magnétiques jusqu'en D, alors que les parties non magnétiques retombent en E. Le minerai broyé arrive par A et un

fort courant d'eau l'agite continuellement (fig. 21). Voici les résultats obtenus avec des sables titanifères du Saint-Laurent, après un seul passage au séparateur :

	TiO^2
Minerai naturel.	16.57
Concentrés	4.21
Mixtes.	19.48

Quoique les minerais de titane aient été dédaignés et même redoutés par les métallurgistes, on a exploité le rutile et l'ilménite.

MM. Rossi, Naughton et Edmonds ont pris un brevet, en 1900, pour extraire l'acide titanique des fers titanés par réduction à l'aide du charbon à 1700° en présence de chaux. Le titane passe en entier dans la scorie.

Les minerais de titane fournissent les ferroalliages, employés surtout comme épurateurs. Ces alliages sont préparés par l'un des procédés indiqués (§ 2) ; mais, comme pour le wolfram, on peut réduire directement les minerais, sans leur faire subir de traitements chimiques. C'est ainsi que le rutile, qui titre 98 p. 100 d'acide titanique, est réduit après addition d'oxyde de fer. M. Huppertz a montré que la réduction du rutile par le charbon au four électrique était presque impossible en grandes quantités, s'il n'y avait pas un autre oxyde. L'ilménite sert très souvent à la préparation de ferroalliages, dont la teneur en titane varie de 10 à 20 p. 100 ; les alliages plus riches et contenant de 25 à 55 p. 100 de titane sont extraits du rutile. Voici la composition d'alliages obtenus, les deux premiers en traitant l'ilménite de la baie Saint-Paul,

et le troisième du rutile de Norvège. Le dernier provient de l'affinage du troisième.

	I	II	III	IV
Titane.	13.79	17.22	52	56.17
Fer.	84.7	80.3	42 87	41.9
Carbone. . . .	0.5	0.7	3.20	0.47
Silicium. . . .	0.4	1.4	1.21	0.87
Soufre	0.6	0.2	0.03	0.02
Phosphore. . .	0.08	0.09	0.02	0.03
Aluminium. . .	»	»	0.31	0.25
Magnésium. . .	»	»	0.29	0 19

Pour obtenir du nickelotitane, on ajouterait de l'oxyde de nickel. Dans le cas particulier du titane, on prépare aussi les ferroalliages à l'aide d'un bain d'aluminium fondu. Pour ce faire, M. Rossi[1] charge un four électrique avec des rognures d'aluminium et de fer mélangées en proportions convenables. Les électrodes en charbon étant amenées au contact du métal, on ferme le courant. L'aluminium entre en fusion; on introduit la charge au fur et à mesure et la réaction commence avec une extrême énergie; elle se poursuit ensuite d'elle-même; alors on diminue peu à peu l'intensité du courant. Presque tout l'aluminium passe dans la scorie; mais il en reste 10 p. 100 environ, que l'on peut éliminer par addition de rutile ou de concentré de titane. M. Rossi prépare ces concentrés par le procédé indiqué plus haut et les emploie pour diminuer la dépense en aluminium. L'aluminium ajouté ne sert plus qu'à la réduction de l'anhydride titanique.

(53). Préparation des alliages et Cours. — Les alliages préparés sont blanc d'argent pour une teneur en titane inférieure à 10 p. 100. Au fur et à mesure que la teneur en titane augmente, leur éclat diminue et ils deviennent même jaunes, à cause de l'azoture qui les recouvre. Ils sont presque infusibles et très durs.

En 1885 et 1886, la statistique des États-Unis mentionne la vente de 2.000 kilogrammes de rutile pour 10 400 francs et en 1887, 4 300, pour 15 600 francs. En 1896, 30 tonnes de rutile d'une valeur de 36 000 francs et, en 1897, 32 tonnes valant 20 000 francs ont été exportées de Norvège. L'extraction et le triage de ce rutile avaient été faits à la main. Ces chiffres montrent que la consommation mondiale des minerais de titane employée à la préparation des ferroalliages est très faible. On peut estimer cette consommation à 50 tonnes d'anhydride titanique provenant de rutile, valant de 4 à 500 francs la tonne, ou d'ilménite payée 100 francs. Le kilogramme de titane pur contenu dans les alliages est payé à raison de 6 francs environ.

EMPLOI ET USAGES

(54). Emploi en métallurgie. — Les minerais de fers titanés, dont nous avons signalé les importants gisements, présentent le grand avantage d'être en général exempts de phosphore et de soufre ; aussi seraient-ils précieux si quelques faits et peut-être beaucoup de préjugés n'avaient pas contribué à accréditer l'opinion que le titane joue un rôle néfaste, tant dans les laitiers qu'il rend infusibles que dans les fontes ou les aciers.

Plusieurs constatations semblent cependant plaider en faveur de l'emploi des minerais titanifères. Les fers de Suède, réputés à juste titre, ont été et sont encore préparés avec des minerais contenant du titane, malgré tous les efforts tentés, à Taberg notamment, pour éliminer les minerais les plus riches en titane. M. Jérémiah Head insiste sur les qualités de la fonte obtenue avec les minerais suédois.

Rivot[1] dit : « Le titane se trouve en proportion très variable et généralement très faible, dans certaines fontes, auxquelles il paraît communiquer une grande ténacité. »

Chose curieuse, le premier acier américain fut préparé avec les minerais d'Adirondack, ainsi que le signale M. Kemp[1] dans un rapport sur les richesses minérales et sur les industries de l'État de New-York :

Dès 1840, l'Adirondack Iron and Steel C° montait un petit haut fourneau de 5 tonnes et quelques années plus tard, un de 15 tonnes. Après 15 à 18 années de marche, l'entreprise s'arrêta par suite de la mort du promoteur de l'affaire et de la guerre de Sécession. La fonte provenant de ces hauts fourneaux servit à préparer le premier acier des Etats-Unis. Envoyé à l'Exposition de Londres en 1851, il fut honoré d'une médaille.

Faraday et Stodart[1] ont essayé, mais en vain, d'introduire le titane dans l'acier ; ils chauffèrent pour cela un mélange de rutile et de limaille d'acier avec du charbon. La température atteinte était si élevée que les creusets se ramollissaient en moins de quinze minutes. L'acier se fondit en un globule qui ne renfermait pas de titane. Avec la ménachanite, le résultat fut le même.

Höchstätter répéta ces expériences au laboratoire du

docteur Percy sans plus de succès. Cependant, Karsten avait signalé la présence du titane dans un grand nombre de variétés de fonte et en particulier dans les fontes norvégiennes. Dans des essais pratiqués aux hauts fourneaux de Durham, pour contrôler l'influence du titane, on constata que tout le titane passait dans les scories et qu'il laissait des traces à peine dosables dans la fonte. Celle-ci n'acquérait aucune qualité spéciale.

Petitgand et Ronna[1] ajoutent que dans une aciérie importante du même comté, le titane n'a fourni que des résultats négatifs ou à peu près.

Ces expériences, si elles tendent à montrer que l'addition du titane à l'acier est difficile et que sa présence dans les fontes n'offre aucun avantage, établissent, en tout cas, fort nettement que l'on peut utiliser les fers titanés comme minerais.

Les échecs éprouvés dans l'incorporation du titane à l'acier n'avaient pas cependant découragé les industriels, car nous voyons que, de mars 1859 à décembre 1861, il n'a pas été délivré à Robert Mushet[1] moins de treize brevets pour des perfectionnements apportés à la fabrication du fer et de l'acier à l'aide du titane. Les deux premiers revendiquent l'addition du titane à l'acier; le troisième spécifie l'emploi de minerais titanifères mélangés avec du charbon pour incorporer le titane à l'acier fondu. Dans le quatrième et le cinquième, se trouve une véritable préparation de ferrotitane. Le sixième ne renferme que des perfectionnements apportés

1. A. D. 1859, mars, n° 703, mai, n° 1115 — 1860, 29 sept. n° 2365, 8 déc. n° 3010, 10 déc. n° 3030, 12 déc. n° 3045, 13 déc. n° 3070 — 1861, 21 janv. n° 163, 23 févr. n° 473, 19 oct. n° 2609, 22 oct. n° 2637, 1er nov. n° 2744, 12 déc. n° 3116.



au premier. Le septième, plus intéressant, préconise l'emploi des ferrotitanes dans le Bessemer ; mais le docteur Percy [2], qui n'est pas très tendre pour Mushet, s'exprime à ce sujet de la manière suivante :

Le but de cette « invention » est uniquement d'empêcher M. Bessemer d'ajouter aucune matière titanique au produit fondu par son procédé.

Les revendications du huitième et du neuvième brevets ont trait aux diverses matières titanifères qui peuvent être incorporées à l'acier. Voici le jugement porté par le docteur Percy sur le dixième brevet :

Dans le dixième brevet, la fonte des minerais titanifères conjointement avec l'hématite rouge, est spécifiée comme le but de l'invention grâce à laquelle on obtient « un métal titanique de meilleure qualité », qui possède une propriété et un usage spécifiques pour la fabrication de l'acier ou du fer de première qualité, dont ne jouit aucun autre alliage de titane et de fer contenant aussi du carbone; du moins le brevet le juge ainsi.

Le onzième brevet a trait à la préparation d'un triple alliage fer-titane-manganèse, le douzième spécifie l'emploi de cet alliage et, dans le dernier, Mushet propose d'ajouter le *métal titanique* à la fonte, au fer affiné pour les améliorer.

Le docteur Percy parle avec beaucoup d'humour des inventions de Mushet auxquelles il ne paraît pas accorder beaucoup de valeur :

Si la foi dans la valeur d'une « invention » doit se mesurer par le nombre de brevets qui en garantissent l'entière propriété, M. Mushet a donné des témoignages exceptionnels de ses vertus. Treize brevets pour la seule

application du titane à la fabrication du fer et de l'acier, sous toutes les formes, sont un incident assez remarquable même dans les annales des brevets! « L'acier titanique », défendu par un rempart aussi titanesque de brevets, devait donner de merveilleux résultats à M. Mushet et au monde entier. Tous les moyens ont été mis en œuvre pour proclamer sa supériorité sans égale. Les journaux ont été mis à contribution à Londres, à Birmingham et ailleurs ; des objets en acier « titanique » ont été étalés dans les magasins les plus fastueux, à côté de belles et grandes affiches. Tout ceci est bien et conforme à l'usage ; mais on peut se demander si le public, si crédule pour beaucoup de choses, a formulé une appréciation quelconque sur cette importante invention métallurgique. Quelques chimistes de talent et de réputation déclarent qu'ils ont analysé des échantillons d'acier titanique « sans avoir pu y découvrir la moindre trace de titane ». Le titane n'est pas facile à découvrir en si petite quantité dans le fer, de sorte que cette preuve négative pourrait être attribuée à l'imperfection des méthodes analytiques, ou bien les échantillons analysés étaient-ils exceptionnellement pauvres comme certains autres échantillons commerciaux d'acier wolfram, qui, suivant Wagner, ne contenaient pas de traces de tungstène. Nous apprenons que M. Mushet n'a pas réussi à convaincre les fabricants d'acier de Sheffield de la supériorité incontestable de son « acier titanique ». Cela peut tenir au préjugé, ou bien à une conviction honnête; c'est ce qui paraît le plus vraisemblable. Notre ami M. Webster écrit à ce sujet : « Que les manufacturiers soient lents à adopter un changement, c'est naturel ; les découvertes les plus simples et les plus grandes ont à vaincre la résistance de la routine, résistance comparable, en général, à l'importance du résultat ou aux conséquences de l'invention. » Espérons que « l'acier titanique » finira par entrer dans cette catégorie de découvertes !

Le scepticisme de Percy s'est maintenu jusqu'à nos jours, et nous voyons un savant métallurgiste, M. Hadfield, déclarer, avec raison d'ailleurs, que l'action

du titane sur le fer n'a pas été déterminée jusqu'ici avec précision. Il reconnaît bien que, comme l'aluminium, il absorbe les gaz; mais son emploi ne lui semble pas avantageux, car pour une teneur supérieure à 3 p. 100, il altère les qualités physiques de l'acier. En moindre proportion, il relèverait cependant la limite élastique.

M. Guillet[4] est plus affirmatif. Pour une teneur en titane supérieure à 15 p. 100, les aciers ne sont plus fusibles pratiquement. Ajouté aux aciers de faible teneur en carbone, le titane n'augmenterait que peu leur charge de rupture et ne modifierait pas la résistance au choc ni la dureté. M. Guillet ne conteste pas le rôle épurateur du titane.

Il est bon de remarquer que le Dr Percy s'est montré plus sceptique encore pour l'acier wolframisé de Mushet, aujourd'hui si en honneur. Divers métallurgistes ont jugé au début très défavorablement l'influence du vanadium, dont l'emploi se répand de plus en plus. N'y a-t-il pas lieu d'espérer qu'il en sera de même pour le titane? Quelques faits bien établis le laissent supposer. En tout cas, la question doit être étudiée à nouveau.

Les objections présentées contre l'emploi des minerais titanifères pour la fabrication de la fonte sont :

1° Formation de laitiers coulant mal ou même infusibles.

2° Présence de dépôts solides de laitiers dans les hauts fourneaux.

3° Dépense plus considérable en combustible.

M. Rossi s'est attaché à réfuter ces objections. D'après une opinion assez généralement répandue, une proportion de 10 p. 100 d'anhydride titanique suffirait pour

rendre un laitier de haut fourneau complètement infusible ; or, s'il est vrai que les titanates sont moins fusibles que les silicates correspondants, il n'en est plus de même pour les silicotitanates. D'après M. Rossi, ces derniers sont beaucoup plus fusibles que les silicates simples. Des expériences précises, comme celles exécutées par M. Boudouard [1], permettraient seules de trancher la question ; mais, dès à présent, on peut penser que cette objection n'est pas irréfutable, parce que, comme le fait remarquer M. Rossi, depuis plus de vingt ans les hauts fourneaux d'Adirondack ont coulé des milliers de tonnes de laitiers, renfermant jusqu'à 30 p. 100 d'anhydride titanique. Les laitiers de Norton-on-Tyne en Angleterre en contiennent jusqu'à 36 p. 100, et il en est de même pour certains hauts fourneaux du Harz ou de Suède. Il est inutile d'insister sur la présence de dépôts d'azotocarbure sous forme de cubes. Zinken a établi depuis plus d'un siècle qu'ils se volatilisaient.

La dépense exagérée en combustible tient surtout à ce que les expériences ont porté sur des minerais renfermant 50 p. 100 de gangue.

Presque tout le titane du minerai passe dans la scorie, parce que la température nécessaire pour la réduction de l'anhydride titanique est très élevée. Ainsi les fontes de l'Adirondack, obtenues avec des minerais renfermant au moins 15 p. 100 d'anhydride titanique, n'ont qu'une teneur en titane de 0,3 à 0,7 p. 100 ; celles de la Baie St-Paul, où le minerai contient jusqu'à 40 p. 100 d'anhydride titanique, accusent une teneur de 0,03 à 0,07 p. 100 seulement de titane. Enfin, les essais de M. Lodyguine [1] ont confirmé toutes les obser-

vations antérieures. La seule difficulté rencontrée dans le traitement des fers titanés tient peut-être à ce qu'ils sont très réfractaires.

Mais y a-t-il intérêt à obtenir des fontes sans titane? Wœhler a mis depuis longtemps en évidence le rôle épurateur du titane, en montrant son affinité pour l'azote. Les travaux récents de M. Braune[1] ont mis en lumière l'action néfaste de ce gaz, et il semble par suite tout indiqué de traiter de préférence au Bessemer des fontes titanifères.

Quant à l'action même du titane sur les fontes ou sur les aciers, les avis sont très partagés. Nous avons entendu les critiques; voici l'opinion contraire de M. Rossi. Cet industriel a étudié les modifications éprouvées par les aciers durs préparés au creuset et renfermant plus de 1 p. 100 de carbone, quand on y incorpore du titane. Il a observé que leur malléabilité et leur ductilité étaient considérablement augmentées, une amélioration notable se fait sentir, alors que la teneur en titane n'est que de 0,1 p. 100. Suivant ce chercheur, l'influence heureuse du titane tiendrait à la fois à sa présence et à son rôle d'épurateur. Il recommande par suite l'emploi de ferrotitane comme agent d'épuration et comme élément modifiant. La chaleur de formation de l'anhydride titanique, supérieure à celle de la silice ou de l'oxyde salin de manganèse, relèverait encore la température du bain.

L'action du titane sur les fontes serait plus nette encore. Une addition de 3 p. 100 élève la résistance de 10 à 20 p. 100, et plus encore la résistance à la flexion. De nouvelles expériences sur les fontes au coke ou au bois ont établi que, par addition de titane, la ré-

sistance des premiers passe de 17 k. 3 à 20 k. 25, et celle des fontes au bois de 20 k. 25 à 22 k. 85. Le Dr Moldenke, en se servant de cartouches de thermite titanée que l'on plaçait dans les poches de coulée, a obtenu, aux Pennsylvanie Malleable Works, des fontes dont la résistance avait été augmentée de 10 p. 100 et la flèche avant rupture de 25 p. 100. La dépense due à l'emploi du titane serait donc largement compensée, puisque le prix des fontes au bois est près du double de celui des fontes au coke. En outre, on peut réduire l'épaisseur des moulages.

Même en admettant une certaine exagération dans ces résultats, il y a lieu de se demander si le rôle du titane est réellement connu ?

Les alliages divers de titane sont employés surtout comme épurateurs et, dans le même ordre d'idées, le Dr Goldschmidt a proposé l'emploi d'une thermite composée de :

TiO^2	23 p. 100
Fe^2O^3	45 —
Al	25 —
Fondants	7 —

On a proposé aussi, dans le même but, de se servir du calcium métallique.

(55). Usages divers. — Quelques-uns des composés du titane ont reçu des applications intéressantes. Les siliciures et les borures, aussi durs que le diamant, peuvent être utilisés pour sa taille; ils servent aussi à armer les fleurets des perforatrices. Le carbure de titane, plus dur et moins combustible que le carborundum, le remplace avantageusement.

En céramique, le titane a été employé autrefois. Fourcroy et Vauquelin indiquent en ces termes les résultats obtenus avec le titane : « Il donne des teintes brunes qui seraient très belles, si l'on pouvait toujours les avoir uniformes. » Actuellement, le chlorure de titane sert à produire des cristallisations sur les poteries.

L'action réductrice des sels de titane a été utilisée dans la teinture des textiles. Dans un brevet anglais N° 758710 (1905), M. Spence, de Manchester, revendique la préparation d'un sulfate double de titane et de sodium, de formule $Na^2 Ti^2 (SO^4)^4 (H^2O)^5$, qui servirait de réducteur dans la coloration des matières textiles. Ce composé se prépare en électrolysant en liqueur sulfurique un mélange de sulfates de soude et de titane. La solution est lilas.

Tout dernièrement, dans une communication faite le 8 juin 1906 à la Société Industrielle de Rouen, M. Blondel a insisté sur les propriétés peu connues des sels de titane et en particulier du chlorure de titane. Il a montré que ce dernier sel joue le rôle de rongeant énergique à l'égard de nombreux colorants. Le coton teint en rouge congo est complètement décoloré. Par l'emploi du chlorure de titane, des tissus dont les blancs avaient été salis par le voisinage de colorants faux teint ont pu être entièrement nettoyés. Enfin, ce sel a été indiqué comme réactif de matières colorantes, notamment par M. Capron.

Une des applications les plus intéressantes des sels de titane est la préparation de laques pour la coloration des cuirs et aussi la teinture de quelques textiles, de la soie en particulier. Le principe de ce procédé de tein-

ture est très simple et le mode opératoire est le même que pour les sels de chrome ou d'aluminium. Seul, le prix trop élevé des sels de titane a empêché de les substituer aux précédents. Dans le cas des cuirs, on produit avec les matières tannantes ou avec des colorants, tels que les extraits de bois ou l'alizarine, des laques qui restent fixées sur le cuir.

C'est ainsi que si l'on plonge des cuirs tannés au chêne dans une solution d'un sel de titane, on leur donne une couleur jaune très légère. M. Dreher[1], dans une remarquable étude, a indiqué les raisons pour lesquelles cette coloration est peu intense : faible coloration de la combinaison du tannin et du titane, masse volumineuse du précipité qui bouche les pores et empêche l'action ultérieure du bain, dissolution du précipité dans l'eau, quand il n'est pas combiné à la gélatine ou à la substance de la peau.

Il en résulte que pour obtenir des nuances fixes et de teintes foncées, il ne faut pas traiter le cuir après son tannage complet, mais le plonger alternativement dans les fosses et dans les solutions de titane. Le cuir présente alors une couleur foncée très agréable et il est uniformément coloré. On ne modifie pas le procédé ordinaire de tannage, parce que les laques de titane sont fixées à froid sur la peau, alors qu'il est nécessaire d'opérer à l'ébullition avec la laine ou la soie. En changeant les extraits de bois tinctoriaux, on produit des couleurs variant du jaune au noir : jaune (fustet, quercitron), noir brun (extrait de châtaignier et de bois analogues), rouge (bois rouge de Guinée), noir foncé (bois d'Inde). Par la combinaison de ces divers bois de teinture, on peut préparer toutes les nuances intermé-

diaires, jaune brun, vert-olive, etc. Le brun tabac, couleur à la mode, s'obtient par le mélange d'un agent tannant de bois rouge avec une faible quantité de bois d'Inde.

Au lieu de se servir d'extraits de bois tinctoriaux, on peut encore prendre des substances qui seraient altérées par un traitement à chaud. Et jusqu'ici on n'avait pu, sans recourir aux couleurs d'aniline, colorer le cuir avec une fixité suffisante qu'avec la laque au tannin de fer ou avec la laque de fer et de bois d'Inde, qui toutes deux rendent le cuir noir.

Mais, grâce à la facilité avec laquelle la substance du cuir accélère ou provoque la formation de laques de titane solides, on peut obtenir les nuances les plus variées. M. Dreher fait remarquer que la laque de titane étant plus colorée que celle de fer, le noir au titane s'obtient avec une moins grande quantité de matière et que, de plus, il résiste mieux au frottement. En outre, et ceci est très important, le cuir est moins détérioré par la laque au titane. Cette propriété tient, selon nous, à la facilité avec laquelle le fer s'oxyde et se réduit. L'oxyde ferrique est un véritable comburant; il rend le cuir cassant et c'est sans doute pour cette raison, à notre avis, qu'on a dû abandonner le tannage au fer proposé avant le tannage au chrome pour remplacer le hongroyage. L'oxyde de titane ne se réduit pas dans les mêmes conditions.

Quand on veut imprégner le cuir avec la laque de titane, il est nécessaire de préparer une dissolution d'acide titanique assez stable pour être facilement manipulée, mais précipitable à froid ou dans l'eau tiède sous l'action de la peau. L'acide titanique, récemment préci-

pité par l'ammoniaque et dissous dans les acides fluorhydrique, oxalique ou tartrique, donne la préparation la plus convenable. Elle n'est pas troublée par la dilution ni par l'ébullition ; on peut lui ajouter à froid des sulfates ou des chlorures alcalins sans la précipiter.

Pour la coaguler, c'est-à-dire pour amener la formation de la laque, on peut se servir des sels les plus variés, acétates, phosphates, aluminates, stannates. On arrive au même résultat par l'emploi des sulfates basiques d'aluminium ou de chrome; mais dans ce cas, les laques possèdent une couleur intermédiaire entre celles dues à ces métaux seuls et celle du titane, ce qui se conçoit aisément. Il en résulte aussi que l'on peut teindre avec les laques au titane les cuirs chromés ou hongroyés.

Parmi les nombreux procédés indiqués par M. Dreher dans la longue étude à laquelle nous avons fait de larges emprunts, en voici deux qui s'appliquent l'un aux cuirs tannés, l'autre aux cuirs chromés ou hongroyés.

Le cuir tanné est mordancé avec une solution de sulfate d'aluminium (30° Baumé). Après trempage du cuir pendant six heures dans cette solution, on le laisse égoutter et on le maintient pendant vingt minutes dans le bain de teinture chauffé à 40°. Pour couleur noire, la solution contient 2 gr. 5 de fluorure double de titane et de potassium et 5 grammes d'extrait de bois d'Inde par litre. Pour couleur jaune, on substitue au bois d'Inde 2 grammes d'extrait de bois de fustet, pour rouge-brun, 5 grammes d'extrait de bois rouge.

Les cuirs chromés ou hongroyés sont traités directement par le mélange des matières colorantes et de sels de titane. La teinte noire s'obtient, par exemple,

plongeant le cuir pendant vingt minutes à 60° C dans une solution renfermant, par litre, 3 gr. 5 d'oxalate double d'ammonium et de titane et 5 grammes d'extrait de bois d'Inde.

Enfin, le titane a été employé pour l'éclairage à arc. On a cherché à remplacer la lumière pâle des lampes à arc, très riche en rayons chimiques, par une lumière formée surtout de radiations moyennes et on y est arrivé par l'emploi des charbons dits *minéralisés*. Le titane avec le bore et le calcium ont été les substances le plus employées. Parmi les nombreux brevets pris à cet effet, celui de la Société General Electric C° de Schenectady (n° 13881 du 29 juin 1905) indique la préparation d'un carbure de bore, que l'on pulvérise et que l'on mélange dans le rapport de 2 à 3 avec une composition renfermant 6 parties de carbure de titane et 2 parties de charbon. Avec du goudron ou un autre agglomérant, on assemble tous les carbures. Pour prévenir l'oxydation, on cuivre les charbons après cuisson.

Dans un brevet américain de décembre 1904, M. J. A. Heany a indiqué la préparation d'une lampe à filament de titane. Le point de fusion très élevé de ce métal rend le filament stable à la température où le carbone se désagrège. Pour préparer le filament, on se sert d'un des procédés décrits (§ 4). Le bioxyde de titane aussi pur que possible est chauffé dans une atmosphère d'ammoniaque. L'azoture de titane ainsi produit est mélangé avec de l'eau et de la paraffine en faibles proportions, de manière à obtenir une pâte qu'on étire à la filière. On chauffe les filaments pour les sécher et éliminer la plus grande partie de la paraffine ; les filaments sont ensuite traités par le courant électrique dans le

vide, jusqu'à ce que l'azoture et les traces de carbure soient décomposés. Il est nécessaire pour le bon fonctionnement de la lampe que toutes les impuretés aient été éliminées.

CHIMIE ANALYTIQUE

(56). Recherche qualitative. — L'emploi du chalumeau permet de reconnaître très nettement la présence du titane. Quand on le rencontre à l'état d'acide titanique (rutile, anatase, brookite), il suffit de le chauffer pour le voir devenir jaune à chaud et redevenir blanc à froid. Le sel de phosphore et le borax ne dissolvent que difficilement l'acide titanique dans la pointe de la flamme extérieure. La dissolution est, au contraire, très facile près de la pointe intérieure. La perle chauffée en flamme oxydante est plus ou moins jaune à chaud, d'un blanc opaque à froid et, si l'action du chalumeau a été prolongée longtemps, on aperçoit de petits cristaux d'anatase. Cette perle placée en flamme réductrice paraît jaune à chaud, rouge quand elle se refroidit et violette après refroidissement complet. En ajoutant un petit morceau d'étain, on obtient un verre d'un beau bleu; avec du sulfate ferreux, la perle chauffée encore en flamme de réduction est rouge sang.

Par essai microchimique, on peut caractériser le titane en produisant des lamelles hexagonales oblongues et des rectangles tronqués de *fluotitanate de potassium* ou de *rubidium*. Pour cela, on fond les titanates insolubles avec du fluorure de sodium et on dissout le produit de

la fusion par l'acide chlorhydrique; on y ajoute ensuite quelques gouttes d'une solution de chlorure de potassium ou de chlorure de rubidium (fig. 22).

L'eau oxygénée produit dans les solutions de titanates une coloration jaune orangée, qui ne se rassemble pas par l'éther. Cette réaction n'est pas applicable en présence d'acides chromique, vanadique ou molybdique. La réduction des solutions chlorhydriques d'acide titanique par le zinc ou l'étain produit une coloration violet pâle, puis bleue (comme avec le tungstène et le colombium). Les alcalis en précipitent du sesquioxyde de titane bleu, qui blanchit en absorbant l'oxygène de l'air. L'infusion de noix de galles fournit un précipité immédiat, rouge sang, dans les solutions acides. L'acide salicylique produit une coloration rouge même en présence du fer. Cette réaction est gênée par le vanadium, le tungstène ou le molybdène. M. Lévy[1] a indiqué une réaction colorée très sensible du titane. Le composé renfermant du titane est fondu avec du carbonate d'ammoniaque pour éliminer toute trace de nitrite ou de nitrate. Une faible quantité du produit fondu, additionné de 8 gouttes d'acide sulfurique, est traité par un quart de milligramme de morphine; s'il y a du titane, une coloration cramoisie apparaît.

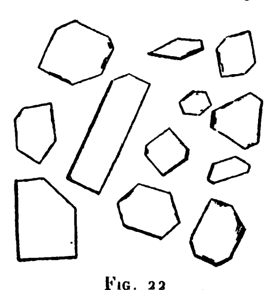


FIG. 22
(d'après l'*Encyclopédie chimique.*)

L'acide titanique, précipité de ses dissolutions acides par l'ébullition, n'est plus soluble dans l'acide chlorhydrique à froid. L'acide titanique calciné ne se dissout

plus que dans l'acide sulfurique très concentré ou dans l'acide fluorhydrique. La solution *sulfurique* additionnée d'acide fluorhydrique ne perd pas de titane par volatilisation (différence avec la silice). L'acide titanique est dissous par le fluorhydrate de fluorure de potassium et par le bisulfate de potassium ; avec les carbonates alcalins ou les alcalis, il se forme un titanate acide presque insoluble. L'acide titanique, récemment précipité, se dissout facilement dans les acides chlorhydrique et sulfurique. Ces solutions, comme celles de sulfate ferrique, laissent déposer leur acide titanique sous l'action de la chaleur, du temps et de la dilution. En solution sulfurique, la précipitation n'est complète, comme l'a montré M. L. Lévy[3], qu'à condition de ne laisser que 5 millièmes d'acide sulfurique et de faire bouillir pendant six heures dans une fiole munie d'un réfrigérant à reflux. Les alcalis, le sulfure d'ammonium, le carbonate de baryum précipitent l'acide titanique de ces solutions à l'état d'hydrate gélatineux.

L'hyposulfite de sodium précipite l'acide titanique à l'ébullition.

(57). Séparation et dosage. — Le dosage du titane a toujours lieu quantitativement à l'état d'anhydride titanique :

TiO^2 — Facteur pour Ti : 0,6

Le titane peut être dosé volumétriquement au moyen du permanganate de potassium après réduction par le zinc.

Le titane peut être séparé, — des alcalis fixes, par dissolution dans l'acide sulfurique ou fluorhydrique et

précipitation par l'ammoniaque, — des alcalinoterreux par fusion avec les carbonates alcalins et dissolution par l'acide nitrique, l'acide titanique reste seul, — des métaux autres que le fer, par ébullition des solutions sulfuriques neutralisées avec l'ammoniaque jusqu'à ce qu'il n'y ait pas plus de 0 gr. 5 d'acide sulfurique dans 100 cc. de la solution.

La séparation de l'acide titanique et du fer est une des plus difficiles. On y réussit en ramenant le sel au minimum et en précipitant le titane à l'ébullition ou par l'emploi de l'hyposulfite de sodium. D'après Berthier, l'acide sulfureux dissout le sulfure ferreux et ne dissout pas l'acide titanique précipité par le sulfure d'ammonium. M. Percy H. Walker[1] sépare le fer du titane à l'aide de l'eau oxygénée. Si on ajoute ce réactif en grand excès, la précipitation du fer par l'ammoniaque n'est pas gênée et celle du titane est retardée. Mais il faut recommencer plusieurs fois. Wœhler[4] avait proposé d'utiliser la propriété que possède le fluotitanate de potassium de ne pas être immédiatement précipité par l'ammoniaque en solution froide. On aurait ainsi le moyen de séparer tout le fer en filtrant de suite. On peut encore réduire par l'hydrogène le mélange des oxydes calcinés et dissoudre le fer par un acide faible.

La séparation des acides titanique et tungstique a été réalisée par M. Defacqz[2], en fondant le mélange des acides avec du nitre.

Celle des acides titanique et silicique peut s'obtenir soit par le mélange des acides sulfurique et fluorhydrique, soit par fusion avec le bisulfate de sodium. La silice reste insoluble et tout le titane finit par entrer en solution.

Minerais. — Anatase. Rutile. Brookite. — Friedel[1] a proposé de traiter ces minéraux finement pulvérisés par un courant de chlore et d'acide chlorhydrique pour éliminer le perchlorure de fer. Le résidu est attaqué par l'acide sulfurique et la solution sulfurique diluée est soumise à l'ébullition pour en précipiter l'acide titanique. Comme un peu de titane peut être entraîné à l'état de perchlorure, il est nécessaire de précipiter le chlorure ferrique par l'ammoniaque, de calciner le précipité et de recommencer le même traitement.

Rivot[1] indique un autre mode d'attaque : chauffer le minerai très finement pulvérisé avec de l'acide sulfurique et, après départ complet de cet acide, avec du bisulfate d'ammoniaque (8 à 10 parties) au rouge sombre. La liqueur étendue est neutralisée en partie par du carbonate d'ammoniaque, additionnée d'hyposulfite de sodium puis, quand la réduction du fer est complète, de nitrate de sodium et soumise à l'ébullition. L'acide titanique précipite avec du soufre.

Laitiers. Scories. Argiles. Bauxites. Sphène. — Ordinairement, le titane communique aux laitiers une couleur violacée, dont la nuance est plus bleue que celle due au manganèse. L'analyse de ces diverses matières peut être exécutée d'après la même méthode, car toutes contiennent de la silice et de la chaux.

Voici la méthode indiquée par M. Carnot[3] : quand la substance n'est pas attaquable par l'acide nitrique, la fondre avec 3 fois son poids de carbonate de sodium ; traiter après refroidissement par l'acide nitrique étendu, évaporer à sec et maintenir plusieurs heures vers 90°. Reprendre par le même acide étendu, filtrer et laver à l'eau bouillante. Le résidu insoluble contient l'acide

titanique, la silice et un peu de chaux. Dans la solution nitrique se trouve la plus grande partie de la chaux avec les alcalis et l'alumine.

Traiter le résidu par l'acide nitrique concentré, évaporer à sec, calciner doucement à 180° et reprendre par ébullition avec une dissolution saturée d'azotate d'ammoniaque, pour enlever les dernières traces de chaux et d'alcalis qu'on réunit à la première solution. La chaux est précipitée par l'ammoniaque et l'oxalate et on la pèse à l'état de chaux caustique. (Quand la substance renferme de l'alumine, on reprend par de l'acide nitrique dilué pour redissoudre toute l'alumine.)

Le résidu renferme toute la silice, tout l'acide titanique et une partie du fer, s'il y en avait. Après pesée, on réduit le mélange des oxydes par l'hydrogène; on traite par l'acide sulfurique étendu et chaud, qui dissout le fer et l'acide titanique.

La silice est pesée. La solution sulfurique est concentrée, presque neutralisée par l'ammoniaque, additionnée d'hyposulfite de sodium, puis bouillie. L'acide titanique précipite seul.

S'il n'y a pas de fer, on peut séparer la silice soit au moyen de l'acide fluorhydrique additionné d'acide sulfurique, soit par fusion au bisulfate.

Fers titanés. — Wœhler[4] a proposé une méthode d'analyse qui, si elle n'est pas rigoureusement exacte, présente au moins l'avantage d'être rapide. Le minerai est fondu avec du carbonate de potassium et le résidu, insoluble dans l'eau, est traité par l'acide fluorhydrique étendu, qui dissout le titane avec très peu de fer. On précipite à froid le fer et on filtre rapidement.

On peut encore réduire le fer titané finement pulvérisé par l'hydrogène au rouge et enlever par une attaque à l'acide chlorhydrique très étendu la plus grande partie du fer. Le résidu laissé par l'acide chlorhydrique est traité par l'acide sulfurique, puis par le bisulfate d'ammonium. L'attaque exige deux jours. La partie insoluble est formée de quartz et de fer titané non attaqué.

La partie soluble est traitée par l'hydrogène sulfuré, puis par l'ammoniaque. L'acide titanique précipite avec les sulfures de fer et de manganèse et un peu de chaux et de magnésie. Après filtration, on traite le plus vite possible par une solution récente d'acide sulfureux, qui laisse l'acide titanique insoluble.

Produits d'art. — Aciers. Fontes. Alliages. — MM. Th. M. Drown et Porter W. Shimer[1] chauffent l'alliage en copeaux ou tournures dans une nacelle de porcelaine, à l'intérieur d'un tube à combustion que traverse un courant de chlore pur et sec. Le tube doit être assez long pour retenir complètement le chlorure ferrique. Trois tubes en U remplis d'eau sont mis à la suite pour décomposer les chlorures de silicium et de titane. Après la fin de l'opération, on verse le contenu de ces tubes dans une capsule de porcelaine et on acidule fortement avec l'acide chlorhydrique. La liqueur acide est évaporée à sec après y avoir ajouté 15 cc. d'acide sulfurique concentré pour chasser tout l'acide chlorhydrique. On chauffe à 125° pendant deux heures. La liqueur est étendue d'eau et filtrée pour séparer la silice.

La solution sulfurique diluée est soumise à l'ébullition pendant trois heures au moins dans une fiole munie d'un réfrigérant à reflux. La liqueur filtrée est

neutralisée par l'ammoniaque après refroidissement et de nouveau bouillie pour voir si la précipitation du titane est complète.

Quand l'alliage ne renferme pas d'autres corps que le silicium et le titane pouvant fournir des chlorures volatils, on obtient plus facilement la teneur en titane en évaporant à sec la solution sulfurique filtrée pour éliminer la silice, en chassant l'excès d'acide et en calcinant jusqu'à poids constant.

Dosage volumétrique. — Les méthodes volumétriques employées pour le dosage du titane dérivent toutes de la méthode de Pisani[1]. Ce chimiste a montré qu'en réduisant les solutions acides de titane par le zinc, on obtenait une solution violette, due à la formation de sesquioxyde de titane. Par addition de permanganate de potassium, la liqueur se décolorait par suite de l'oxydation du sesquioxyde de titane et de sa transformation en acide titanique. Marignac, comme nous le verrons, a perfectionné cette méthode et a réussi à titrer le titane en présence du colombium. MM. Wells et Mitchel[1], en appliquant les indications du savant genevois, ont établi une méthode volumétrique qui permet de doser rapidement le titane et le fer.

Le minerai (5 grammes) est attaqué par l'acide chlorhydrique (100 cc.) au bain marie en renouvelant l'acide au fur et à mesure de l'évaporation. Quand l'acide ne paraît plus réagir, on ajoute de l'acide sulfurique dilué de son volume d'eau et on évapore à sec jusqu'à apparition de fumées blanches. On reprend par l'eau et on filtre. Le résidu est formé de silice ; on le fond avec du bisulfate s'il n'est pas parfaitement blanc et on rajoute

la liqueur filtrée à la première. La liqueur est divisée en quatre parties. Deux d'entre elles servent au titrage du fer et sur les deux autres on titre fer plus titane.

Le titrage du fer est obtenu en réduisant la liqueur par l'hydrogène sulfuré qui ne réduit que le fer sans toucher au titane. Après réduction, on filtre pour éliminer les sulfures oxydables qui ont pu se précipiter et on fait bouillir la solution pour chasser tout l'hydrogène sulfuré. La liqueur, qui ne doit pas noircir le papier à l'acétate de plomb, est titrée au permanganate de potassium.

Les deux portions qui doivent servir au titrage du fer et du titane sont introduites dans des fioles à col étroit fermées par un bouchon auquel sont suspendues des tiges de zinc disposées de telle sorte qu'elles plongent dans le liquide quand le bouchon est en place. On ajoute à la liqueur à titrer 25 cc. d'acide sulfurique concentré et on met le bouchon en place, puis on fait bouillir pendant trente minutes environ. A la fin, sans interrompre l'ébullition, on glisse entre le bouchon et la fiole un tube de verre par lequel on fait arriver de l'acide carbonique. Au bout de quelques instants, on laisse la fiole se refroidir et, dès qu'elle est froide, on retire les baguettes de zinc en les lavant rapidement avec de l'eau distillée chargée d'acide carbonique. On titre aussitôt sans arrêter le courant d'acide carbonique. Pour avoir le titre en titane, on retranche le nombre de centimètres cubes obtenus dans le premier titrage et on multiplie par 0,7 le titre en fer correspondant à la solution de permanganate. La solution qui convient le mieux renferme 7 gr. 9 de permanganate de potassium par litre.

Enfin, on a proposé un procédé colorimétrique fondé sur la coloration jaune produite par l'eau oxygénée.

URANIUM

DÉCOUVERTE. — DIFFUSION. — RADIOACTIVITÉ. — MÉTAL

(58). Découverte. — Dans la mine de George Wagsfort à Johann Georgenstadt en Saxe, on découvrit en 1780 un minéral qui se présentait tantôt à l'état pur, tantôt stratifié. Sous sa première forme, le minéral était de couleur noirâtre, sans éclat; son grain était fin et sa cassure conchoïdale. Opaque et assez dur, il fournissait une poudre noire; sa densité était de 7,5. La seconde variété était d'un plus beau noir; elle était parsemée de petits points rougeâtres. Son éclat ressemblait à celui de la houille et la poussière était verte.

On avait nommé ce *fossile pechblende* et, induits en erreur par cette dénomination, les minéralogistes l'avaient rangé au nombre des mines de zinc, quand Werner, à cause de sa densité et de ses autres caractères physiques, le rangea dans les mines de fer. On pensa ensuite que ce minéral contenait du tungstène, à cause de sa forte densité.

En 1787, Klaproth soumit ce fossile à l'analyse et reconnut qu'il était formé surtout d'une combinaison de soufre et de plomb avec un *demi-métal* nouveau, qu'il appela d'abord *uranie*, en l'honneur de la planète Uranie

découverte par Herschell. L'analyse du minéral lui fournit les résultats suivants :

Uranie oxydulée	86.5
Sulfure de plomb.	6.0
Silice.	5.0
Oxyde de fer.	2.5

« M. Klaproth de Berlin vient de découvrir un nouveau demi-métal qu'il nomme *uranie*, qui se distingue par des caractères et des propriétés bien singulières ; j'espère vous faire part de toutes les circonstances qui le concernent, lorsque j'aurai l'honneur de vous écrire. » (Lettre de Crell à Hassenfratz.)

Klaproth nomma ensuite *urane* le nouvel élément, parce qu'il crut l'obtenir à l'état métallique en le réduisant avec le charbon. Richter et Bucholz tombèrent dans la même erreur. En 1823, Arfvedson réduisit la pechblende par l'hydrogène au rouge et obtint une poudre métallique pyrophorique qu'il considéra comme l'uranium métallique.

Peligot[1], le premier, montra que l'urane n'était pas simple, mais était l'oxyde inférieur de l'uranium. Ses travaux l'amenèrent à conclure que : 1° l'urane métallique est une combinaison d'un atome de radical et de deux atomes d'oxygène ; 2° le corps séparé par le potassium est l'uranium ; 3° le radical composé urane joue le rôle d'un corps simple ou d'un métal ordinaire.

Il indiqua les propriétés de l'uranium métallique et les recherches ultérieures ont entièrement confirmé ses conclusions.

(59). Diffusion. — L'uranium, trouvé d'abord dan

le pechblende ou pechurane, a été signalé dans un certain nombre de minéraux, tous très rares.

Champeux découvre aux environs d'Autun un minéral qui se présente sous forme de paillettes vertes nacrées, où Vauquelin signale la présence d'urane à l'état de phosphate double de calcium et d'uranium. Ce minéral fut appelé autunite ou uranite. C'est également à l'état de phosphate double d'uranium et de cuivre qu'on signale sa présence dans la chalcolite. On le trouve ensuite dans un très grand nombre de minéraux rares. Enfin, un nouveau minéral, découvert en 1898, par M. Poulot, dans l'Amérique du Sud et appelé par Friedel *carnotite*, est constitué par un vanadate double d'uranium et de potassium. Il résulte de nombreuses recherches que l'uranium, quoique rare, se retrouve dans un grand nombre de minéraux.

(60). Radioactivité.—Tous ces minéraux possèdent une propriété très intéressante, découverte d'abord par Becquerel [1] en 1896, étudiée ensuite par M. et Mme Curie [2] et par de nombreux savants. L'uranium métal et ses minerais émettent des rayons qui traversent toutes les substances de faible épaisseur. Les gaz deviennent conducteurs de l'électricité sous leur influence. Ce rayonnement est complexe et se compose de trois groupes de radiations α, β et γ. Les rayons α peu pénétrants sont déviés par un champ magnétique intense. Les rayons β moins absorbables, sont déviés aussi, mais d'une manière différente par le champ magnétique ; enfin, les rayons γ, analogues aux rayons X, ne sont pas déviables et sont très pénétrants. L'uranium métallique émet sur-

tout les rayons α et β ; tandis que les minerais plus radioactifs que le métal lui-même et qui contiendraient, d'après certains savants, un ou plusieurs éléments nouveaux tels que le radium, émettent les trois espèces de rayons. Malheureusement, les propriétés chimiques de ces corps extrêmement rares sont presque inconnues. On ne peut guère signaler sur ce point que les curieuses expériences de M. Ramsay[1].

(61). Métal. — Clarke[1], dans le mémoire déjà cité, indique en ces termes les résultats de l'action du chalumeau oxhydrique sur la pechblende.

« Pechblende. Réduit à un métal semblable à de l'acier, mais si excessivement dur que la lime la plus aciérée y mordrait à peine. Durant sa fusion, il dépose sur les pinces de fer un oxyde jaune couleur de serin. » L'uranium métallique aurait donc été préparé dès 1815. Arfvedson réduisit en 1823 la pechblende par l'hydrogène. Il prépara un corps pyrophorique qu'il prit pour le métal et qui était en réalité un oxyde UO^2. En 1840, Péligot[1] obtint l'uranium métallique en réduisant le chlorure d'uranium par le potassium dans un creuset de platine. Zimmermann répéta l'expérience en employant du sodium. D'après M. Moissan[5], le métal ainsi préparé n'est pas pur, il retient toujours du fer et du sodium ou du potassium. En outre, il se forme un azoture, à cause de la grande affinité de l'uranium pour l'azote. M. Moissan a répété les essais de Péligot en se servant du chlorure double d'uranyle et de sodium, beaucoup plus maniable que le chlorure d'uranium. Ce chlorure est un solide vert pomme qui fond à 390° environ. Dans un tube de fer épais, on dis-

pose par couches alternatives du sodium fraîchement coupé (1 p.) et du chlorure double (3 p.). On chauffe progressivement jusqu'à feu très vif. Après refroidissement, le cylindre est ouvert et la matière pulvérulente est traitée par l'alcool à 95° pour enlever le sodium en excès, puis lavée à l'eau bouillie froide, à l'alcool et enfin à l'éther.

L'uranium peut s'obtenir encore en électrolysant le même chlorure double avec un courant de 50 ampères sous dix volts. Les électrodes sont en charbon pur et le vase en porcelaine. Ils sont clos et à l'intérieur on fait arriver un courant d'hydrogène.

Dans un premier essai, M. Moissan a obtenu des fontes d'uranium très dures, à cassure brillante, produisant des étincelles par un simple frottement. Ce savant calcine l'azotate d'uranium que l'on trouve très pur. Le mélange d'oxydes noir et vert est additionné de charbon et chauffé dans le four électrique avec un courant de 450 ampères et 60 volts. Les carbures contenaient :

U. . . .	86.25	89.46	89.1	95.7
C. . . .	13.50	11.03	10.24	5.02

Ces carbures ont un point de fusion supérieur à celui du platine et décomposent lentement l'eau à la température ordinaire. M. Moissan[6] a repris ensuite l'étude du carbure d'uranium C^3Ur^2, dont la densité est de 11.28. Ce carbure, attaqué lentement à froid par tous les acides même étendus, présente la propriété curieuse d'être décomposé par l'eau en formant des hydrocarbures gazeux, liquides et solides.

A l'aide d'un courant plus intense (800 ampères et 45 volts), on obtient de l'uranium contenant une très

faible quantité de carbone. Il se trouve en revanche un peu d'oxyde. Pour affiner ce métal carburé, on peut, comme l'a fait M. Troost[1] pour le thorium, le chauffer dans une brasque en oxyde vert d'uranium. Mais pour éviter l'action de l'azote, il convient de placer le creuset à l'intérieur d'un autre rempli d'une brasque titanifère.

Enfin, M. Stavenhagen[2] a pu réduire par l'aluminium l'oxyde d'urane; mais il faut pour cela que le mélange $UO^3 + 2Al$ soit additionné d'air liquide.

En résumé, l'uranium peut se préparer par quatre procédés :

1° Réduction du chlorure ou du chlorure double d'uranium et de sodium par le sodium, le potassium, ou le magnésium.

2° Électrolyse du chlorure double.

3° Réduction par le charbon au four électrique et affinage du métal carburé dans une brasque en oxyde d'uranium ou par l'aluminium avec l'air liquide.

4° Distillation de l'amalgame dans le vide.

(62). Propriétés physiques. — L'uranium pur est blanc, moins bleuté que le fer. Il peut prendre un beau poli et se laisse limer facilement. Sous le choc, il produit des étincelles très brillantes.

Il n'est pas magnétique quand il est parfaitement exempt de fer. La densité est de 18,4 (Péligot), 18,68 (Zimmermann). Son point de fusion n'a pas été déterminé; mais M. Moissan a observé qu'il se volatilisait plus facilement que le fer. Toutes ses propriétés physiques le rapprochent du fer. Comme ce métal, il peut se carburer, et devient alors très dur. A l'état très divisé, il est facilement attaquable par la plupart des réactifs.

Il décompose l'eau lentement à la température ordinaire et plus rapidement à 100°. Enfin, comme le fer, il peut être pyrophorique, tel est l'uranium obtenu par M. Férée en distillant son amalgame dans le vide.

La propriété la plus curieuse de l'uranium est celle d'émettre des radiations invisibles comme l'a montré M. Becquerel en 1896. L'uranium produit surtout les radiations α et β et il se distingue du radium par l'absence d'émanation.

(63). Propriétés chimiques. — Suivant l'état sous lequel se trouve l'uranium, il est plus ou moins attaquable par les réactifs, ainsi que nous venons de le voir.

Il s'enflamme dans le fluor à la température ordinaire, dans le chlore à 180°, dans le brome à 210°, dans l'oxygène à 170°. Il s'unit à 500° au soufre en formant un sulfure noir et, à haute température, à l'azote en se recouvrant d'une couche jaune d'azoture.

Le tétrafluorure est un solide vert insoluble, qui s'altère rapidement et se transforme en oxyfluorure. M. Giolitti[1] a proposé de doser les sels d'uranium à l'état de fluorure.

Le tétrachlorure obtenu par l'action du chlorure sur le métal, sur le carbure, ou sur un mélange d'oxyde et de charbon, forme des octaèdres vert foncé presque noirs, à reflets métalliques, volatils à la température du rouge. A cette température, il est réduit par l'hydrogène à l'état de trichlorure (solide brun foncé). Sous l'action du chlore, il forme un peu de pentachlorure (aiguilles rouge rubis très hygroscopiques). Ce dernier chlorure se dissocie très facilement. Les deux autres chlorures se dissolvent rapidement dans l'eau en for-

mant, le premier une solution verte, le second une solution rouge pourpre.

Il existe, en outre, un oxychlorure d'uranium UO^2Cl^2 qui prend naissance quand on dirige un courant de chlore sur l'oxyde UO^2 chauffé au rouge. Les vapeurs jaunes se condensent et forment de longues aiguilles très flexibles et peu volatiles. Elles se dissolvent dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

Avec l'oxygène, l'uranium fournit trois oxydes principaux : UO^2 (bioxyde pris pour le métal, appelé aussi uranyle), UO^3 (trioxyde), UO^4 (peroxyde). Ces deux derniers se combinent pour former un oxyde salin U^3O^8, vert olive. L'oxyde noir U^2O^5, obtenu en calcinant à haute température un oxyde d'uranium ou un sel volatil, ne serait qu'un mélange de UO^2 et de U^3O^8.

UO^2, bioxyde, uranyle, se prépare par réduction de UO^3 par le charbon au feu de forge ou par l'hydrogène au rouge ou, enfin, par la calcination de l'oxalate d'urane. Poudre cristalline qui, chauffée à l'air, s'oxyde et fournit U^3O^8.

Par voie humide, on obtient l'hydrate en flocons rouge brun, en précipitant par un alcali un sel uraneux. Les sels uraneux sont des réducteurs énergiques. Leur couleur est vert clair.

UO^3. Trioxyde, prend naissance en calcinant le nitrate, le carbonate uranicoammonique, l'uranate d'ammonium ou l'hydrate à 300°. Poudre brun chamois quand il provient de la calcination du nitrate, rouge brique dans les autres cas. Chauffé au rouge, il fournit l'oxyde vert U^3O^8.

L'hydrate se prépare en précipitant les sels par un alcali. Cet hydrate est à la fois un acide et une base.

Ses sels, les uranates, sont presque tous insolubles dans l'eau et solubles dans les acides. L'oxyde vert est un uranate d'uranyle et cet oxyde vert constitue la pechblende. Les combinaisons de l'oxyde avec les acides sont solubles et d'un beau jaune. La plus connue est l'azotate. Les phosphates et les arséniates sont insolubles et ces précipités sont très employés en chimie analytique. L'eau oxygénée transforme les uranates en peruranates de couleur orangée ou rouge.

Avec le soufre, l'uranium fournit un sulfure US^2 et un oxysulfure UO^2S. Le premier se prépare par voie sèche et se transforme très facilement en UO^2S. Cet oxysulfure se produit quand on ajoute du sulfure d'ammonium à une solution de nitrate d'uranyle. La précipitation n'est pas complète en solution aqueuse, elle l'est en solution alcoolique.

Alliages. — Par l'aluminothermie, on obtient des alliages d'aluminium, de fer et de molybdène avec l'uranium. Ces alliages sont peu connus. Enfin, on sait depuis longtemps que l'uranium attaque le platine, en formant des lamelles brillantes qui s'oxydent avec production de lumière et en laissant du platine pulvérulent avec de l'oxyde vert.

Poids atomique. — Les déterminations ont été faites sur l'oxalate, l'acétate, le nitrate, le bromure d'uranium. Le nombre adopté par la Commission internationale des poids atomiques est 238,5.

MINÉRAUX. — GISEMENTS. — MINES

(64). Minéraux. — L'uranium est un métal peu répandu dans la nature, mais il entre comme consti-

tuant dans un très grand nombre de minéraux rares ; ceux qui existent en assez grande abondance sont la pechblende, la chalcolite, l'autunite et la carnotite. Les minéraux de l'uranium sont des :

Oxydes. — *Pechblende* (Pechurane, uranpecherz). Substance complexe qui renferme l'oxyde vert impur. Opaque. Eclat gras, noir verdâtre ou brunatre. Cassure conchoïdale. P.S. = 6, 4 à 8. — D. = 5 à 6. — Infusible au chalumeau. S'attaque par l'acide nitrique. — 40 p. cent environ d'oxyde vert.

Joachimstahl. Przibram (Bohême), Schneeberg (Saxe), Rezbanya (Hongrie), Andrinople (Asie Mineure), Redruth (Cornwall).

Oxydes hydratés. Gummite, Coracite, Eliasite, etc.

Sulfates. — *Johannite, Zippéite*. Sulfates hydratés naturels, le premier en cristaux vert émeraude d'éclat vitreux, le second en aiguilles jaune de soufre ou orangées. Un peu solubles dans l'eau.

Johann-Georgenstadt (Saxe), Joachimstahl (Bohême).

Uraconise, Uranocher, Voglianite, Uranocalcite. Sulfates basiques les deux premiers à l'état d'enduits ocreux et vert de gris, le dernier en cristaux annulaires vert d'herbe, agglomérés en croûtes veloutées sur les minerais de Joachimstahl.

Medjidite. Sulfate double d'uranium et de calcium. Jaune foncé transparent. Eclat vitreux.

Joachimstahl. Andrinople.

Uranochalcolite. Sulfate double d'uranium et de cuivre avec du sulfate double d'uranyle et de protoxyde d'uranium.

Joachimstahl.

PHOSPHATES. — *Chalcolite* (torbérite, torbernite, uranophyllite). Phosphate double d'uranyle et de cuivre. Tables vertes micacées. Lames quadratiques émeraude ou jaune. P.S. = 3,4 à 3,6. D. = 2 à 2,5. Se dissout dans l'acide azotique. Perd de l'eau quand on le chauffe.

Johann-Georgenstadt (Saxe), Zinnwald (Bohême), Gunnislake (Cornouailles).

Autunite (uranite). Phosphate double d'uranyle et de calcium. Cristaux feuilletés. Jaunes d'un aspect nacré. P.S. = 3,05 à 3,19. — D. = 2 à 2,5. Très friables.

Autun. Etats-Unis.

Uranoligate. Phosphate double d'uranium et baryum, accompagne souvent l'autunite.

ARSÉNIATES. — *Trœgérite,* Arséniate tribasique d'uranium. Cristaux jaunes perdant leur eau par la calcination. Brun doré à chaud, redeviennent jaunes à froid. P.S. = 3,3.

Mine du Cerf-Blanc à Schneeberg.

Zeunérite. Arséniate d'uranium et de cuivre. Cristaux verts isomorphes de la chalcolite. P.S. = 3,53. — D. = 2,5,

Weisser-Hirsch près Schneeberg (Saxe).

Uranospinite Arséniate d'uranium et de chaux. Vert serin P.S. = 3,45.

Mine Weisser-Hirsch près Schneeberg (Saxe).

Walpurgine. Arséniate d'uranium et de bismuth. Trouvé avec les précédents.

VANADATES. — *Carnotite.* Vanadate double d'uranium et de potassium. Poudre jaune verdâtre.

CARBONATES. — *Liebigite.* Carbonate double d'uranium et de calcium. Concrétions mamelonnées et

enduits minces vert pomme. Éclat vitreux dans les cassures. Se dissout avec effervescence dans les acides.

Joachimstahl. Andrinople.

Voglite. Carbonate triple d'uranium, de calcium et de cuivre. Cristaux vert d'herbe à éclat nacré. Chauffés, noircissent en perdant de l'eau. Se dissolvent avec effervescence dans ClH.

Sur la pechblende, filon Elias à Joachimstahl.

Silicates. — *Uranophane.* Silicate hydraté d'uranium, d'aluminium et de calcium. Cristaux microscopiques jaune de miel. Chauffés, perdent de l'eau et deviennent brun noir; sont dissous par les acides sulfurique et chlorhydrique étendus.

Dans le granit près de Kupferberg (Silésie).

Uranotile a une composition très voisine de la précédente.

Uranothorite. Silicate de thorium et d'uranium. Variété de thorite riche en uranium.

Arendal (Norvège). Champlain (New-York).

Uranates. — *Uranosphérite.* Uranate de bismuth. Masses globulaires à structure rayonnée. Orange ou rouge brique.

Bröggerite. Uranate de fer, de plomb avec de l'hélium.

L'uranium se rencontre encore parfois en grande quantité dans certains minerais très rares : colombates et tantalates qui seront décrits à propos du colombium et du tantale : *samarskite*, *euxénite*, *yttrotantalite*, *polyerase*, etc. Il se retrouve avec de l'hélium, des terres cériques et yttriques dans la *clévéite*.

(65). Gisements. Mines. — Le véritable minerai de l'uranium est la *pechblende* ; on a exploité aussi la chal-

copyrite et l'autunite. La découverte de gisements importants de carnotite en Amérique, comme nous l'avons vu, fournira une quantité d'uranium supérieure aux besoins actuels de l'industrie.

En France, M. Boubée[1] a signalé près d'Ambert (Puy-de-Dôme) la présence d'un gisement de phosphate d'uranium. La veine aurait 6 à 8 m. de large sur une longueur d'un kilomètre dans la direction du N. S. On rencontre d'abord du quartz et de l'améthyste, puis des pegmatites altérées, enfin du quartz ferrugineux. Les minéraux uranifères sont : de l'uranite (autunite) et de la torbernite. Le filon s'enrichit en profondeur et à trois ou quatre mètres la teneur est plus riche qu'en surface.

En Cornouailles, on a exploité surtout l'autunite et la torbernite. On rencontre ces minéraux dans les mines de cuivre à *Wheal Edward* (St-Just, *Wheal Unity* et *Wheal Gorland* (Gwennap), *Wheal Buller* (Redruth), *Stenna Gwgnan* (Stephens), *Gummislake* près de Calstock. Le gisement le plus important se trouve à *South Terras*, près de Grampound Road. Les vieilles mines d'*East Pole* et *St-Austell* ont fourni les quantités suivantes, d'après l'*Engineering and Mining Journal*:

		Valeur.
Saint-Austell Consols	(1856 à 1863).	1 630 francs.
East Pool	(1877 à 1879).	1 710 —
Wheal Owles	(1878 à 1879).	1 250 —
South Terras	(1873 à 1900).	264 000 —
	1901.	73 400 —
	1902.	50 800 —

On a retiré de Redruth 400 kilogrammes en 1878 et, dans la même région, on a découvert à *Grampound road*, en 1889, une veine assez régulière dont la

teneur variait de 12 à 30 p. 100. L'extraction totale de minerais d'uranium en Cornouailles a été de 105 tonnes en 1905 et de 11 tonnes seulement en 1906.

La pechblende a été signalée à *Kirk Mine* (Gilpin County, Colorado).

Enfin, tout dernièrement, M. Obalski[1], inspecteur des mines à Québec, a trouvé une sorte de charbon bitumineux dans une mine exploitée autrefois pour mica blanc, près de Murray-Bay. Ce charbon brûle facilement en laissant des cendres riches en urane. La texture de ce charbon est très irrégulière. Il dégage beaucoup de gaz et sa composition est à peu près :

Matières volatiles.	40.185
Charbon fixe	52.59
Cendres.	7.25

Les cendres renferment 2,56 p. 100 d'uranium. Par une simple attaque à l'acide nitrique, on obtient tout l'uranium.

Le centre de production à peu près exclusif de l'uranium est à Joachimstahl, où se trouvent de vieilles mines d'argent connues et exploitées depuis le XVI[e] siècle. La fabrication des sels d'urane a été montée seulement en 1853; on l'avait installée d'abord dans le laboratoire de l'usine d'argent, aujourd'hui abandonnée. La fabrique, bien qu'appartenant comme les mines à l'Etat, jouit d'une autonomie absolue; elle achète ses minerais et vend ses produits pour son propre compte.

Les minerais provenant des filons de Joachimstahl sont livrés à l'usine, soit sous forme de minerais de triage simplement broyés au laminoir, soit à l'état de schlichs provenant de l'atelier de préparation mécanique. Ces minerais, dont la densité est de 7 environ, con-

tiennent de 40 à 55 p. 100 d'oxyde vert U^3O^8; ils renferment en outre du vanadium, de l'arsenic, du soufre, du molybdène, du tungstène, du cobalt, du nickel, etc.

Les minerais pulvérisés sont essayés pour connaître leur teneur en vanadium; celle-ci ne doit pas être inférieure à 6 p. 100. Depuis le 8 mai 1876, on applique à Joachimstahl un tarif qui nécessite deux déterminations;

1° Celle de la perte au rouge (se fait en dix minutes).

2° Celle de la teneur en oxyde vert U^3O^8. Pour cela on attaque pendant 3 heures le minerai avec de l'acide nitrique (1, 2), on filtre et on lave jusqu'à ce que le ferrocyanure de potassium ne marque plus. On précipite la plupart des oxydes par le carbonate de soude en excès et on fait bouillir pour chasser l'acide carbonique libre. On laisse le précipité se rassembler, on filtre, on lave et on décompose la liqueur claire par HCl. On chasse CO^2 par l'ébullition et on précipite l'uranium par la soude caustique à l'état d'uranate de sodium, que l'on filtre, lave, sèche et calcine. Du poids obtenu, on déduit le poids π d'oxyde vert, par la formule $\pi = 88{,}6$ p.

Le prix d'achat est déterminé alors à l'aide de tables établies d'après les formules :

$$n = 17.39\,h - 103 \text{ pour les valeurs entières de } \pi$$
$$n' = 17.39\,k$$

n et n' sont le nombre de florins (2 fr. 50 correspondant à 100 kil. de minerai, déduction faite de la perte au rouge. h et k sont les parties entière et fractionnaire de π, $\pi = h + k$. Le prix total est $N = n + n'$.

(66). Traitement. — Comprend cinq opérations :

1° Grillage des minerais avec addition d'azotate et de carbonate de sodium. — Cette addition se fait par

170 kilos de minerai dans un four à réverbère hongrois en deux périodes. Dans la première, on chasse le soufre, l'arsenic et le molybdène en chauffant lentement jusqu'au rouge sombre. Dans la deuxième période, on laisse la température s'abaisser, et on ajoute au minerai 4 p. 100 d'azotate et 15 p. 100 de carbonate de sodium, en évitant de fondre le mélange pour ne pas attaquer la tôle. Quand le mélange est bien sec, on chauffe plus fort. Il se forme des sels de sodium.

2° Lessivage des minerais grillés. — Ce lessivage se pratique dans de petites cuves en bois. Les sels de sodium solubles (vanadate, arséniate, tungstate, sulfate, molybdate) sont dissous et traités à part. L'uranium reste avec le fer, le cobalt, le cuivre et l'argent.

3° Attaque des résidus. — Elle est exécutée dans des récipients analogues par de l'acide sulfurique, (66° B) additionné d'un peu d'acide nitrique. L'urane est dissous avec quelques métaux ; la chaux, la silice et le fer restent dans le résidu.

4° Elimination des métaux étrangers. — Les métaux étrangers sont éliminés par l'addition de carbonate de soude en grand excès. Le résidu du traitement est épuisé par une solution chaude de carbonate.

5° Purification de la liqueur et précipitation de l'urane. — La liqueur claire est chauffée dans deux chaudières métalliques : le fer et la chaux se précipitent. La liqueur est coulée ensuite dans des cuves en bois, où l'on précipite l'uranium en uranate jaune clair ou jaune orangé par l'emploi de deux réactifs différents ; en jaune clair par addition de soude caustique, en jaune orangé par neutralisation avec de l'acide sulfurique.

Dans les deux cas, on s'assure en rendant la liqueur

acide qu'elle ne contient plus d'urane, à l'aide du ferrocyanure de potassium.

On fabrique six sels : trois nuances différentes d'uranate de soude, les uranates de potassium et d'ammonium et l'oxyde vert.

On a préparé aussi un autre composé le *rouge* d'urane, en faisant digérer du sulfure d'uranyle récemment précipité en solution aqueuse avec un excès de sulfhydrate d'ammoniaque.

De 1859 à 1876, la fabrique de Joachimstahl a livré 67 tonnes de sels divers d'urane. A cette époque, la valeur des uranates était de 57 fr. 50 le kilogramme d'uranate de sodium, 63 fr. 50 le sel de potassium, 73 fr. 75 celui d'ammonium. Le kilogramme d'oxyde valait 80 francs.

Nous avons vu comment était traitée la carnotite pour vanadium. Les eaux mères, débarrassées du vanadium par addition de chlorure d'ammonium, sont additionnées d'un grand excès de carbonate de sodium. On maintient à l'ébullition pendant une demi-heure. Dans la liqueur claire, se trouve l'uranate de sodium dissous dans l'excès de carbonate. On le précipite après filtration et nouvel épuisement du résidu par la soude ou par l'acide sulfurique, comme à Joachimstahl.

Enfin, on peut avoir à traiter de l'autunite, comme il nous est arrivé pour certains minerais d'Espagne. La dissolution est facile avec l'acide nitrique; la plus grande partie de la gangue reste inattaquée, on la sépare par décantation. La solution nitrique claire est neutralisée par l'ammoniaque, puis additionnée d'acide acétique. Tout l'uranium se précipite à l'état de phosphate. Le précipité après lavage est redissous par un excès de

carbonate de sodium, et le phosphore est éliminé par l'addition de sulfate de magnésium. La solution est filtrée, évaporée à sec, reprise par l'acide chlorhydrique et traitée par l'ammoniaque. L'uranate d'ammonium précipité est lavé, séché et calciné pour être transformé en oxyde vert.

(67). Préparation des composés et Cours. — Voici, d'après M. Lallemand[1], le tableau de la production annuelle en kilogrammes des sels d'urane, à Joachimstahl, de 1859 à 1876.

ANNÉES	URANATE DE SOUDE			URANATE DE POTASSE	URANATE D'AMMONIAQUE	OXYDE D'URANE	TOTAUX ANNUELS
	JAUNE CLAIR	ORANGÉ	ORANGÉ VIF				
1859	588.56	995.12				112.00	1.695.68
1860	1.775.20	63.28					1.838.48
1861	2.178.96	578.48					2.755.44
1862	3.207.12	1.301.44					4.508.66
1863	2.374.40	860.16			150.64		3.385.28
1864	3.032.26	2.660.16			»		5.692.42
1865	1.177.12	1.987.44			933.52		4.098.08
1866	851.20	1.719.76			»		2.570.96
1867	1.565.20	2.120.16	113.28	35.84	207.26	159.60	4.221.28
1868	2.387.20	1.174.32	»	»	»	»	3.562.16
1869	2.199.68	1.593.20	»	»	»	»	3.792.88
1870	1.739.92	1.722.00	»	86.84	»	»	3.548.72
1871	1.869.28	2.133.60	»	»	»	»	4.002.38
1872	3.015.04	769.44	»	»	»	»	3.882.48
1873	3.047.78	1.477.28	1.96	2.24	0.66	8.71	4.538.59
1874	2.278.64	1.640.80		»	2.76	»	3.922.20
1875	2.893.39	1.476.87	225.05	0.05	»	0.05	4.595.41
1876	4.594.00	»					4.594.00
	40.775.55	24.273.51	360.29	124.93	1300 49	372.20	67.207.42

Depuis, la production a légèrement augmenté et on fabrique toujours les six espèces de sels indiquées dans le tableau précédent. En 1880, leur prix était le suivant :

DÉSIGNATION des sels.	COULEUR	FORMULE chimique.	PRIX DE VENTE par kilog.
Uranate de soude .	Jaune clair. .	$Na^2U^4O^7+6H^2O$	57 fr. 50
Uranate de soude .	Orangé . . .	Na^2U^4O	57 fr. 50
Uranate de soude .	Orangé vif. .	?	63 fr. 50
Uranate de potasse.	Orangé vif. .	$K^2U^4O^7$	73 fr. 75
Uranate d'ammoniaque.	Jaune clair. .	$Am^2U^4O^7$	62 fr. 50
Oxyde d'urane . .	Noir	$2UO.U^2O^3$	80 fr. 00

Les minerais contenant de 3 à 5 p. 100 d'uranium, comme la carnotite, sont payés à raison de 26 francs l'unité. La pechblende l'est à raison de 23 francs le kilogramme.

On peut estimer la consommation mondiale de minerais d'uranium à 12 tonnes. L'oxyde noir se vend de 28 à 32 francs le kilogramme, le nitrate d'uranyle, 25 à 28 francs et l'acétate 38 à 50 francs.

EMPLOI ET USAGES

(68). Usages divers. — L'industrie qui utilise le plus de sels d'urane est la verrerie. L'oxyde vert ou noir d'uranium est employé pour préparer le *verre d'urane* ou *verre canari*. Ce verre est dichroïque ; il est jaune avec des reflets verdâtres ; on l'obtient en fondant des verres à base de chaux et en y ajoutant de l'oxyde d'uranium. Le cristal ne saurait convenir. Pour pro-

duire une teinte vert émeraude, on prend un mélange d'oxydes de nickel et d'uranium.

En céramique, l'urane est utilisé pour produire les jaunes verdâtres et les jaunes bruns en feu oxydant, et des gris et noirs en feu réducteur.

A l'état d'uranates alcalins, l'uranium sert à préparer pour les peintres toute une série de jaunes orangés (sels de potassium et sodium), jaune citron (ammonium) et un groupe particulier, *rouge d'urane* (oxysulfure).

M. Burcart a fait une communication à la Société industrielle de Mulhouse sur l'emploi de l'acétate d'uranium comme mordant pour la soie et la laine. La même Société a examiné avec intérêt un mémoire de M. Werner proposant de produire sur soie des jaunes ou des bruns à l'urane en transformant le nitrate en hydrate.

En dehors des usages que nous venons de citer, on a proposé ou essayé l'uranium en métallurgie. On a signalé l'emploi d'un ferro-uranium dans les aciéries Krupp, sans indiquer ni sa composition ni son influence sur l'acier.

On a préparé aussi, avec le platine et le cuivre, des alliages ayant l'éclat de l'or et capables de résister aux acides.

La grande résistance électrique de l'uranium rendait son emploi intéressant; mais le prix élevé du métal a empêché toute application dans ce sens.

M. Hattinger a découvert que l'uranium excitait le pouvoir émissif de la chaux et de la strontiane et, dans son brevet de 1891 (n° 74745), le Dr Auer revendique l'addition d'urane à l'oxyde de thorium ainsi qu'à tous les oxydes énumérés dans ses précédents brevets.

Enfin, comme beaucoup d'autres corps, les sels d'urane ont été employés en photographie.

M. Chesneau[1], dans une intéressante communication à l'Académie des sciences, a établi une limite inférieure de la température des étincelles produites par le choc de l'uranium, et il a en même temps proposé d'utiliser cette propriété de l'uranium.

Ces étincelles enflamment instantanément et à tout coup les mélanges explosifs d'air et de grisou. Or, les travaux de MM. Mallard et Le Châtelier ont montré que ces mélanges explosifs doivent rester en contact pendant un temps appréciable avec la source de chaleur avant de s'enflammer.

Ce *retard à l'inflammation* qui s'élève à une dizaine de secondes aux environs de 650°, diminue à mesure que s'accroît la température à laquelle on porte le gaz pour n'atteindre plus qu'une seconde à 1 000°. On peut donc en conclure que la température d'un corps incandescent, qui enflamme instantanément les mélanges explosifs d'air et de formène, comme les étincelles d'uranium, est au-dessus de 1 000°. Cette température est notablement supérieure à celle des étincelles produites par la combustion du fer dans le briquet à silex ordinaire, lesquelles sont incapables d'allumer le formène, comme l'ont mis hors de doute les expériences de la Commission du grisou.

Les étincelles de l'uranium allument aussi des mèches de coton imprégnées d'alcool, de benzine; la ouate elle-même prend feu. M. Chesneau ajoute que cette propriété pourrait être utilisée « pour constituer des rallumeurs très simples de lampes à gaz ou à essence, sans piles comme dans les rallumeurs électriques et sans amorces fulminantes comme dans les rallumeurs des lampes de mines à essence du système Wolf. Il suffirait,

pour cela, d'insérer un fragment d'uranium métallique dans un support mobile, pressé par un ressort contre une surface d'acier hérissée de pointes et disposée de façon que les étincelles obtenues en faisant mouvoir le support atteignent le jet de gaz ou la mèche à allumer ».

Enfin, un dernier fait intéressant est à signaler, maintenant que la radioactivité des eaux thermales est à l'ordre du jour. Le gouvernement autrichien vient d'installer à Joachimstahl des bains sur les résidus du traitement de la pechblende.

CHIMIE ANALYTIQUE

(69). Recherche qualitative. — Au chalumeau, les composés de l'uranium produisent avec le borax et surtout avec le sel de phosphore, en flamme oxydante, une perle jaune devenant vert jaunâtre par refroidissement. Dans la flamme réductrice, la perle est verte.

La recherche microchimique de l'uranium est fondée sur la formation de l'acétate double d'uranium et de sodium, tétraèdres réguliers jaune vert, solubles dans le carbonate d'ammonium. En ajoutant à cette solution un cristal du sulfate thalleux, celui-ci se recouvre de cristaux courts et pointus, en même temps se forment des rhombes colorés en jaune pâle. Si alors on ajoute du ferrocyanure de potassium et de l'acide acétique, les cristaux disparaissent et on voit à la place des granules rouge brun. D'après M. Pozzi-Escot, cette réaction serait très sensible. Elle rappelle celle due à Behrens. Ce savant dissout de

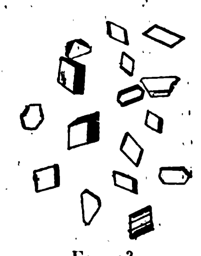


Fig. 23 (d'après l'*Encyclopédie chimique*).

l'acétate d'uranyle dans le carbonate d'ammonium et introduit dans la liqueur un grain de sulfate thalleux. Le cristal se recouvre de cristaux courts et pointus et à une distance plus grande se forment des rhombes d'une teinte jaune pâle, bien limpides (fig. 23).

Avec l'hydrogène sulfuré, on n'a pas de précipité en solution acide. En solution exactement neutre, le sulfhydrate d'ammoniaque fournit un précipité brun chocolat, très facilement attaquable par les acides, qui se dissout dans le sulfure d'ammonium contenant du carbonate d'ammonium.

Les alcalis fournissent des uranates alcalins jaunes insolubles dans un excès d'alcali. Cette précipitation est gênée par l'acide tartrique. Les bicarbonates alcalins produisent aussi un précipité très facilement soluble dans un excès du réactif, mais la potasse et la soude précipitent à nouveau l'uranium. Les phosphates alcalins précipitent les solutions acétiques ou mélangées d'acétates alcalins.

L'eau oxygénée produit un précipité soluble en jaune dans le carbonate d'ammoniaque. Le carbonate de baryum précipite complètement les sels d'uranium même à froid. Le ferrocyanure de potassium les précipite ou colore leurs solutions en rouge brun. Cette réaction, analogue à la réaction du cuivre, est très sensible.

(70). Séparation et dosage. — Au point de vue quantitatif, l'uranium est pesé à l'état :

U^3O^8 oxyde vert : facteur pour U, o, 868;
$(U^3O^2)^2 P^2O^7$ phosphate d'uranyle : facteur pour U, o, 667;
$U^2O^4Na^2$ uranate de sodium : facteur pour U, o, 8126:
U^2O^2 : bioxyde : facteur pour U, o, 818.

Les trois premiers procédés quantitatifs de dosage sont très rapides, mais moins précis que le dernier.

L'uranium est complètement précipité de ses solutions par l'ammoniaque. L'uranate obtenu est insoluble dans l'eau ammoniacale ou chargée de chlorure d'ammonium, mais soluble dans l'eau pure : il l'est d'autant moins que la précipitation a été obtenue en liqueur plus chaude. Il convient donc de faire bouillir la liqueur avant de filtrer. On lave avec de l'eau ammoniacale. Après séchage et calcination, on ajoute un peu d'ammoniaque pour chasser les traces d'acide sulfurique. Le dosage est plus précis si on réduit dans l'hydrogène et si on pèse à l'état de protoxyde.

L'hydrogène sulfuré précipite complètement l'uranium de ses dissolutions, acides quand on les rend ammoniacales et qu'on y ajoute du sulfure d'ammonium. Le précipité obtenu est lavé avec de l'eau contenant du sulfure d'ammonium séché et grillé, puis réduit dans l'hydrogène à l'état de protoxyde.

L'uranium est dosé très rapidement à l'état d'uranate de sodium, comme nous l'avons vu.

On peut encore le précipiter par le phosphate de sodium à l'état de phosphate d'uranyle insoluble dans l'eau chargée d'un mélange d'acide acétique et d'acétate d'ammoniaque, qui n'en dissout qu'un 1/330 000. Pour obtenir la précipitation de ce phosphate, on neutralise les liqueurs par l'ammoniaque, on acidifie par l'acide acétique et on y verse du phosphate de sodium en léger excès. On ajoute du chlorure d'ammonium pour que le précipité se rassemble mieux. On lave, on sèche et on calcine.

Le dosage volumétrique de l'uranium est fondé sur

une réaction analogue. Dans une solution acide d'uranyle et d'ammonium, le phosphate acide de sesquioxyde de manganèse produit un précipité blanc jaunâtre de phosphate double d'uranyle et d'ammoniaque; quand tout l'uranium est précipité, la liqueur devient rose jaunâtre par suite de la présence du phosphate de manganèse.

La séparation de l'uranium doit toujours être exécutée après oxydation de la liqueur par l'acide nitrique, afin de transformer les oxydes inférieurs en sesquioxyde. Avec l'ammoniaque, on peut séparer l'uranium de la magnésie; à l'aide du carbonate de soude en excès, on dissout l'uranium et on peut le séparer de l'aluminium, du chrome et du fer. Pour le chrome, on peut encore traiter par la soude et ajouter de l'eau de brome qui transforme le chrome en chromate soluble et ne modifie pas l'uranate. Dans le cas du fer. on précipite le fer pour entraîner l'uranium, en faisant bouillir une solution renfermant de l'acétate de sodium. ou du sulfite de sodium; avec le premier réactif, le fer précipite totalement s'il est à l'état de sesquioxyde, mais il convient de laver longtemps le précipité pour enlever l'uranium entraîné à l'état d'acétate d'uranyle; avec le second réactif, c'est l'uranium qui se précipite à l'état de sulfite. Enfin, on peut précipiter fer et uranium par l'ammoniaque, sécher, calciner, peser, puis réduire par l'hydrogène et enfin traiter par un courant d'acide chlorhydrique qui volatilise le fer à l'état de chlorure ferreux; l'uranium reste sous forme de protoxyde.

On sépare l'uranium du nickel, cobalt, zinc, manganèse et cuivre, soit par l'emploi du carbonate de baryum qui, en solution neutre, précipite l'uranium seul,

soit par la potasse en faisant digérer le précipité obtenu et bien lavé, avec du bicarbonate de potassium, l'uranium se dissout seul; soit enfin par un mélange de carbonate et de sulfure d'ammonium, qui lui aussi dissout l'uranium seul.

Minerais. — Quand les minerais sont attaquables par l'acide chlorhydrique ou par l'acide azotique, le dosage de l'uranium est des plus simples, en appliquant les méthodes de séparation précédemment indiquées et notamment en opérant de la manière suivante : grillage du minerai, attaque par HCl que l'on additionne de NO^3H, filtration, traitement par H^2S, filtration, précipitation par l'ammoniaque et traitement du précipité par HCl étendu. Tout l'urane reste insoluble avec de la silice. On le traite par NO^3H et on le précipite à nouveau par l'ammoniaque. L'analyse complète du minerai ne présente en général aucun intérêt et seule, la teneur en uranium est importante à connaître. Il n'en est plus de même pour certains silicates, colombates et tantalates complexes, renfermant, avec l'uranium, du thorium et des acides colombique et tantalique. Nous étudierons leur séparation dans les chapitres suivants.

Nous nous contentons d'indiquer la méthode de Patera [1] qui est encore la plus usitée pour l'essai rapide des minerais uranifères. L'uranium est séparé de la plupart des métaux qui l'accompagnent, à l'aide du carbonate de soude; il est ensuite précipité de sa solution à l'aide de la soude et dosé à l'état d'uranate de soude : 100 parties correspondent à 83 p. d'oxyde vert.

Mode opératoire. — Traiter par l'acide nitrique le mine-

rai finement pulvérisé (2 grammes), n'ajouter l'acide que peu à peu, de manière à n'en mettre qu'en léger excès. Saturer avec du carbonate de sodium et faire bouillir. L'uranium se redissout; le fer, le manganèse, le calcium se déposent. Filtrer, laver à l'eau bouillante et ajouter à la solution claire un excès de soude qui précipite tout l'uranium à l'état d'uranate de sodium jaune orangé, filtrer, laver, sécher, calciner et peser.

Cette méthode s'applique aussi aux ferroalliages.

Produits d'art. — Couleurs. — L'analyse des uranates de potassium et de sodium est une simple séparation de l'uranium et des alcalis quand ils sont purs. Il suffit pour cela de mélanger les uranates avec du chlorure d'ammonium pur et de réduire le mélange placé dans la nacelle de platine, à l'aide d'un courant d'hydrogène sec. Il reste après réduction un mélange de chlorure alcalin fondu et de protoxyde d'uranium. Par traitement à l'eau chaude, les sels alcalins se dissolvent et le protoxyde d'uranium filtré est séché et pesé. Les alcalis sont dosés par les méthodes ordinaires.

Verres, Céramique. — La recherche et le dosage de l'urane sont exécutés très facilement en fondant le verre avec de la soude dans un creuset d'argent, puis en dissolvant tout l'ensemble. L'insoluble est mis à part pour y rechercher l'urane par attaque avec l'eau régale ou l'acide nitrique. La partie soluble est traitée par un grand excès d'acide carbonique, qui précipite la silice et dissout l'uranate.

TERRES RARES
ET MÉTAUX SECONDAIRES
UTILISÉS POUR L'ÉCLAIRAGE

INTRODUCTION

(71) Historique. — Le principe du nouvel éclairage repose d'abord sur l'emploi d'un brûleur de Bunsen perfectionné par le Dr Auer. Au moyen d'un fil de platine, on introduit dans la flamme de ce brûleur un manchon cylindrique qui remplace le bâton de chaux de la lumière Drummond. La composition chimique de ce manchon est la propriété de l'inventeur. Elle consiste en un mélange d'oxydes fixes, appartenant au groupe des terres rares. On commence par imprégner un tissu de gaze au moyen d'une composition renfermant le mélange des terres rares. Après séchage et combustion du tissu, le manchon reste constitué par un réseau extrêmement fin de particules solides dont la cohésion est très suffisante. Le prix de revient d'un semblable manchon est de 1 kreuzer, et il peut supporter l'incandescence pendant 1 000 heures environ sans se détériorer. Au bout de ce temps, les poussières atmosphériques ont généralement formé à la surface du manchon un dépôt incrustant qui nuit à l'incandescence et diminue par suite le pouvoir éclairant du système. Enfin la consommation de gaz nécessaire pour porter le manchon à l'incandescence est moindre que celle des becs ordinaires. L'économie, de ce chef, est d'environ 50 p. 100.

C'est en ces termes que fut annoncée, en 1887, la découverte du D[r] Auer[1]. Son premier brevet avait été pris deux ans auparavant (D. P. n° 39162 — 23 septembre 1885); il y revendiquait :

1° Emploi d'un corps incandescent constitué par une combinaison d'oxyde de lanthane et d'oxyde de zirconium ou bien d'oxyde d'yttrium ou d'oxyde de zirconium.

2° Substitution aux terres yttriques d'une certaine quantité d'erbine provenant du traitement et de la séparation de ces mêmes terres.

3° Substitution à l'oxyde de lanthane d'oxydes rares appartenant au groupe de la cérite.

4° Substitution partielle ou totale de la magnésie à la zircone.

5° Préparation d'un tissu tubulaire de laine ou de coton (de préférence de fibres végétales) imprégné d'une solution d'acétates ou de nitrates de terres rares, consolidé par des fils plus forts et calciné ensuite pour obtenir avec les oxydes un manchon de même forme que le tissu primitif.

6° Emploi d'un tissu d'une autre forme renforcé dans les parties les plus exposées à la chaleur par des entrelacs d'aluminium ou de magnésium.

A cette époque, il n'est pas encore question de thorium et ce n'est qu'au mois d'avril 1886 que le D[r] Auer découvre les propriétés remarquables de la thorine (D. R.P. n° 41945). Ce n'est que dans le brevet n° 74745, de 1891, que le D[r] Auer mentionne pour la première fois le mélange actuellement employé. Pour lui, ces combinaisons de sels de terres rares sont de véritables alliages (Erdlegierungen) et voici en quels termes il définit leurs propriétés :

1° Les alliages doivent être destructibles et abandonner l'oxyde à la chaleur incandescente.

2° Les alliages doivent être des sels solubles ou des dépôts amorphes gélatineux ou des cristaux extrêmement fins.

On s'est souvent demandé comment le Dr Auer avait été conduit à sa découverte, puisque *a priori* un corps noir devait émettre plus de lumière que n'importe quel autre corps à la même température. C'était là une conséquence des recherches de Kirchoff ; mais deux faits très nets : l'incandescence de la zircone signalée par Berzélius et étudiée par le capitaine Caron et l'incandescence de l'erbine découverte par Bahr et Bunsen, devaient conduire le Dr Auer à entreprendre ses essais.

Voici d'ailleurs en quels termes il s'exprime sur ses recherches [2] :

En 1880, je m'occupais de la chimie des terres rares. Lest phénomènes remarquables que plusieurs de ces terres offrena lorsqu'on les porte à une température élevée, dans l flamme, avaient excité au plus haut point mon intérêt. Un corps, en particulier, que les chimistes nomment erbine, se comporte dans la flamme d'une façon tout à fait singulière. Il ne devient pas, comme les autres corps, lumineux en émettant des radiations blanches ou jaunes, mais bien des radiations vertes. La science n'a pu donner encore l'explication de ce remarquable phénomène. Ce fait, intéressant et étonnant au plus haut point, peut être comparé aux observations récemment faites sur le rayonnement du polonium, par exemple.

Je rappelle ce phénomène parce qu'il m'a vivement intéressé et fut ainsi le point de départ de ma découverte. Le spectre que donne cette terre n'est pas continu, c'est un spectre à bandes comme le donnent très peu de solides,

L'observation de la lumière émise par les terres rares ortées à l'incandescence était très importante pour l'étude de

ces composés. Mais les petites perles qu'on obtient facilement sur des fils de platine ne sont pas propres à la production de spectres très lumineux. Je me proposais donc de disposer les terres dans la flamme, de telle sorte que l'émission fût plus intense. Je pensai, tout à fait par hasard, à imbiber du coton avec les solutions des sels de ces corps et à calciner ensuite. Il semblait probable que cette expérience ne réussirait pas et que le squelette formé par les terres après combustion du coton ne présenterait aucune cohérence. Ce fut, cependant, un succès. Les terres conservèrent la forme du coton. Quand je rendis, peu après, visite à mon maître Bunsen, à Heidelberg, et quand je lui expliquai comment je façonnai ces composés, le vieux savant secoua la tête et dit qu'il lui semblait très invraisemblable qu'on pût ainsi obtenir une masse cohérente d'oxyde. Je me souviens encore avec plaisir de l'étonnement de son visage lorsque je pus lui montrer comment j'obtenais mes manchons.

Au cours de ses recherches, le Dr Auer fut vivement intéressé par le pouvoir émissif considérable du lanthane. Malheureusement, l'oxyde de lanthane calciné se comporte comme la chaux vive et le manchon, au bout de quelques jours, se brisa spontanément dans la boîte où il était conservé.

Pour éviter l'action de l'humidité et de l'acide carbonique, le Dr Auer essaya de mélanger intimement des oxydes de lanthane et de magnésium. En calcinant le mélange, il obtint un corps brun dont le pouvoir émissif était supérieur à celui du lanthane. Il essaya ensuite la zircone, puis la thorine.

Mais ses travaux étaient accueillis avec défiance par les industriels.

Je fis aux représentants de la presse viennoise une courte conférence qui eut lieu dans le laboratoire universitaire de M. Lieben. Les comptes rendus, bienveillants pour la plupart, qui suivirent, mirent le public au courant de mon

invention. J'en remercie encore aujourd'hui les journaux Ce fut même M. Seaps, alors rédacteur au *Neue Wiener Tageblatt*, qui baptisa cette découverte *lumière à l'incandescence par le gaz*.

Tandis que les uns voyaient avec bienveillance cette invention, d'autres affectaient beaucoup de scepticisme ou s'en moquaient. Je connais un célèbre industriel du gaz qui était alors prêt à parier avec n'importe qui, qu'en aucune ville on n'installerait mille becs en une année. Tel autre répondit, comme on cherchait à exciter son intérêt en faveur de la chose : « Je ne puis m'en occuper, mon usine ne prend part qu'aux choses sérieuses. »

Ces réponses n'ébranlaient pas ma confiance. L'incandescence par le gaz trouvait accueil ailleurs et peu à peu donnait lieu à une certaine industrie. Je dus abandonner quelque temps le sujet, mon activité étant réclamée par des contrats et autres actes. Je trouvai, pour continuer le travail, un homme très distingué qui se mit très rapidement à la fabrication du fluide éclairant, comme nous le nommions alors. C'était M. Haittinger, actuellement directeur de la Œsterreiche Gasglühlicht und Elektricitätsgesellschaft, dont les travaux sur ce sujet ne doivent pas être oubliés et à qui je suis redevable d'une grande reconnaissance.

Peu à peu son attention se porta sur l'oxyde de thorium, qui augmentait le pouvoir émissif des autres terres. Il étudia ce corps dans l'espoir de le décomposer en éléments plus simples, comme il l'avait fait pour le didyme; mais ce fut en vain. Toutefois, au fur et à mesure que le thorium devenait plus pur, la lumière obtenue était plus pâle et, avec la thorine absolument pure, le manchon paraissait noir violacé. La partie lumineuse se trouvait dans les eaux mères : c'était de l'oxyde de cérium.

La liqueur lumineuse était dès lors trouvée (1890). Mais comme elle n'avait pas été brevetée, alors com-

mencèrent les procès et les recherches d'antériorité. Nous allons les rappeler brièvement.

(72). Emploi des oxydes chauffés à haute température pour l'éclairage à incandescence. — En 1825, Berzélius avait signalé l'éclat que prend la zircone quand on la place dans la flamme d'une lampe à émailleur. Drummond indique, en 1826, un procédé d'éclairage en dirigeant le dard du chalumeau oxhydrique sur de la chaux. L'idée même du manchon apparaît dans l'emploi d'une corbeille en fils de platine imprégnés de chaux que Crukschanks, en 1839, propose de chauffer à l'aide de gaz pauvres en carbone. Gillard, en 1846, brevète l'emploi de la corbeille en fil de platine chauffé par l'hydrogène. On l'essaie même à Narbonne en 1849. La même année, Frankestein, de Gratz, construit une lampe solaire et une lampe lunaire, la première brûlant de l'huile, la seconde de l'alcool, dont il accroît le pouvoir éclairant en plaçant dans la flamme un *multiplicateur de lumière*. Frankestein obtenait ce multiplicateur en trempant, dans une bouillie formée d'eau et d'un mélange à poids égaux de carbonate de calcium finement pulvérisé et de magnésie calcinée, des fragments de mousseline qu'il desséchait avec soin. A Leipzig, un mécanicien, Werner, arrivait au même résultat. Il est certain que là se trouve le germe de l'idée des manchons d'Auer.

A partir de ce moment, et séparément, sont trouvés les différents procédés qui seront tous réunis par le Dr Auer, perfectionnés par lui et appliqués au mélange thorium cérium : 1° emploi d'oxydes portés à l'incandescence, 2° manchons en mousseline pour supporter ces oxydes,

3° chauffage au moyen d'une flamme très chaude, mais non éclairante. Mais jusqu'au Dr Auer, nul n'avait eu l'idée de les grouper d'une manière aussi ingénieuse ni surtout de mettre les oxydes sous une forme aussi divisée.

Le capitaine Caron, en proposant de remplacer les bâtons de magnésie par de la zircone, appela de nouveau l'attention sur l'éclairage au moyen de masses d'oxydes chauffées par une flamme très chaude. De nombreux brevets furent pris pour utiliser ce nouvel oxyde, par Tessié du Motay, Newton et Wiesnegg. Plus récemment, en 1881, M. de Khotinsky substitua à la zircone les oxydes de calcium, baryum, strontium, magnésium, employés seuls ou à l'état de mélanges; en ajoutant à la liste des oxydes celui de zirconium, il dit : « et des *oxydes de métaux analogues* ». On a voulu y voir l'emploi des terres rares, du thorium en particulier, et on a opposé le brevet de Khotinsky comme un antécédent à l'invention de M. Auer. L'objection n'était pas fondée et, de plus, le brevet américain obtenu par M. de Khotinsky revendiquait l'emploi de ces oxydes sous forme de *crayons* ou de *tiges massives*, comme les brevets précédents.

Beaucoup plus près de l'invention du Dr Auer sont celles de M. Fahnehjelm [1], de Stockholm, qui tissait des manchons de magnésie, à l'aide d'un fil obtenu par le passage à la filière d'une pâte de magnésie avec une solution de gomme, ou de M. Williams [1], qui préparait un réseau métallique en immergeant un tissu combustible dans certaines solutions salines.

Mais en réalité, si les recherches de Berzélius, Caron, Bahr et Bunsen ont incité le D Auer à étudier l'incandescence des oxydes, c'est à lui seul qu'on doit le

développement de l'éclairage à incandescence et c'est là ce qu'ont reconnu les tribunaux.

(73). Théories de l'éclairage par incandescence. — La découverte du Dr Auer a posé une question très intéressante restée longtemps sans solution, à savoir : l'éclat singulier fourni par le mélange thorium-cérium, où la proportion d'oxyde de cérium n'atteint pas 1 p. 100. De nombreuses théories ont été proposées pour expliquer la luminosité remarquable du mélange thorium-cérium ; un mot nouveau, *luminescence*, fut même créé et l'on paraissait consacrer ainsi une nouvelle qualité de la matière. Cette qualité a été réduite à néant et la plupart des théories ont disparu. Il suffira de les exposer rapidement.

Le mot de luminescence et la théorie fondée sur cette nouvelle propriété des corps sont dus à MM. Nichols et Snow[1], qui ont cherché à expliquer ainsi l'incandescence de l'oxyde de zinc en montrant que son pouvoir émissif est supérieur à celui du platine. Mais, ce dernier n'étant que de 0,25, le fait qui sert de base à la théorie n'est pas probant. Dans leur travail, les savants anglais ont indiqué que cette luminescence décroît sous l'action d'un chauffage prolongé, phénomène qui s'explique aisément par la cristallisation de l'oxyde de zinc. Un argument décisif contre cette théorie a été fourni par M. Bunte[1], qui a montré que le pouvoir émissif du mélange thorium-cérium n'était pas supérieur à celui du charbon. En chauffant à 2 000°, dans un tube de charbon placé dans un four électrique un morceau de charbon et une baguette du mélange composé par le Dr Auer, M. Bunte a observé que les

deux corps possédaient la même intensité lumineuse.

Cette expérience montre très nettement que la luminescence n'existe pas. Elle réduit à néant une autre théorie, d'après laquelle le rendement lumineux exceptionnel du mélange Auer serait dû à des phénomènes d'oxydation et de réduction très rapides de l'oxyde de cérium. Enfin, il n'y a plus lieu d'admettre, comme le croyait M. S-John [1], que le mélange Auer possède un pouvoir émissif exceptionnel. Le pouvoir émissif de ce mélange est inférieur à celui de l'oxyde de fer magnétique, de l'oxyde d'urane, etc.; et cependant, ces oxydes n'émettent qu'une lumière très faible.

M. Killing [1] a présenté une autre théorie. Il a observé que des traces de platine, d'iridium, d'or, d'osmium, de ruthénium ou de palladium ont sur la thorine la même influence que le cérium. Or, les métaux de la famille du platine sont réduits sur le manchon. M. Killing attribue alors une action catalytique à ces métaux, action que l'on invoque toujours comme cause des phénomènes inexplicables. M. Bunte [1] fournit la même interprétation et il attribue la luminosité du manchon Auer à sa température très élevée (2 000°) due à l'action catalytique du cérium, qui provoquerait la combustion dans les pores mêmes du manchon. MM. Le Châtelier et Boudouard [1] ont montré qu'à une température donnée, l'éclat est le même, que la matière incandescente soit chauffée dans un mélange gazeux en combustion ou dans des fumées chaudes, mais déjà complètement brûlées. Enfin, ils ont nettement établi que la température du manchon n'est pas beaucoup plus élevée que celle des particules de carbone en suspension dans la flamme ordinaire du gaz, température voisine de 1 650°.

Dans l'intervalle, d'autres théories plus étranges ont été émises. L'une d'elles, due à M. Krebs[1], attribue l'éclat du bec Auer à la présence du cérium, qui amènerait la transformation des ondes de l'éther (hypothétique) en ondes lumineuses. D'après M. Drossbach[1], le pouvoir éclairant de chaque terre rare serait pour chacune d'elles proportionnel à la valeur du rapport

$$\frac{\textit{Poids moléculaire} + \textit{Densité}}{\textit{Chaleur spécifique}}.$$

Enfin, M. Etard[1], en s'appuyant sur la radioactivité du thorium et sur la théorie nouvelle des électrons, croit qu'

il n'est pas inadmissible, jusqu'à preuve du contraire, de concevoir la luminescence comme une émission de radiations aux dépens de la matière... Dès le début, les deux parties ThO^2 et Ce^2O^3 tendent à se mettre en équilibre, des radiations ou flux d'électrons sont émis jusqu'à ce que la stabilité se rétablisse par la combinaison chimique stable. En fait, après mille ou deux mille heures, les manchons cessent d'être éclairants, tout en conservant leur composition primitive. Après avoir troublé la pureté du thorium, il n'est pas surprenant qu'il faille du temps comme dans tout autre équilibre chimique pour arriver à un état sensiblement invariable.

Nous ne discuterons pas ces dernières théories que nous n'avons rappelées que pour être plus complet. Nous indiquerons seulement la théorie du bec Auer, due aux intéressants travaux de MM. Le Châtelier et Boudouard[1] et aux recherches de M. Féry[1].

MM. Le Châtelier et Boudouard ont montré que la température de la flamme du bec Bunsen était plus élevée qu'on ne le croyait. On admettait, à la suite des recherches de Rosetti et de Rogers, que cette tempéra-

ture était de 1 300°; or, elle est en moyenne de 1 650° (1 590° rouge, 1 710° violet). Pour le démontrer, le savant professeur en Sorbonne plaçait un fragment du mélange sur la soudure d'un couple et chauffait jusqu'à ce que l'éclat fût le même que celui d'un manchon Auer.

La même méthode, employée pour étudier le pouvoir émissif des oxydes par comparaison avec celui du platine, a donné les résultats suivants :

CORPS	TEMPÉRATURE	ROUGE	VERT	BLEU
Platine	1290	$10^2 \times 8.5$	$10^2 \times 1.4$	$10^2 \times 1.4$
Oxyde de fer . . .	1080	1.5	0.1	0.1
Manchon Auer. . .	1380	7.0	12.5	12.5
Oxyde de thorium .	1290	1.45	1.4	0.3
Oxyde de cérium. .	1110	1.90	0.7	0.15
Oxyde d'urane. . .	1070	0.30	0.25	0.06
Oxyde de lanthane .	1250	4	3.1	1.8

Enfin, MM. Le Châtelier et Boudouard ont déterminé les variations du pouvoir émissif des manchons Auer, en recouvrant la soudure d'une pâte de même composition et en mesurant le rapport de l'intensité de la radiation superficielle à celle du fond des fissures où le platine est à nu.

Température.	Rouge $\lambda = 659$.	Vert $\lambda = 546$.	Bleu $\lambda = 460$.
1 200	0.25	0.40	1
1 600	0.50	0.80	1

En résumé, le pouvoir émissif du mélange, toujours inférieur à celui d'un corps noir, est très grand, voisin

de l'unité pour les radiations bleue, verte et jaune, moindre pour le rouge et sans doute plus faible encore dans l'infra-rouge. Par suite, l'énergie rayonnée l'est surtout à l'état de radiations visibles. Un corps noir de même dimension, placé dans les mêmes conditions de chauffage et de rayonnement, prendrait une température beaucoup plus basse et n'aurait qu'un rendement lumineux très faible.

M. Féry, dans ses recherches, a montré que le cérium avait un pouvoir émissif extrêmement grand pour la lumière et pour la chaleur. Pour lui permettre d'atteindre la haute température où il devient éblouissant, il doit être mélangé à un corps qui n'émet ni chaleur, ni lumière, comme la thorine. Quand on recouvre la soudure d'un couple avec de la cérite, la température est de 200° plus basse qu'avec la soudure nue; au contraire, la thorine a un pouvoir émissif très faible. A 1 200°, on trouve :

Thorine.	38
Cérite.	404

Ce rapport supérieur à 10 doit s'accroître au fur et à mesure que la température s'élève.

Ces considérations expliquent aussi le pourcentage exact de cérite qu'il faut employer. En agissant sur ce facteur, on déplace le maximum de l'énergie du spectre d'émission du cérium et à la fois son intensité par la surface d'émission de ce corps.

Beaucoup de cérium fournit un rayonnement total, intense, mais une lumière rougeâtre; trop peu donne une lumière plus bleue, mais moins intense, peut-être à cause de la loi de déplacement du maximum de l'énergie avec la température, mais surtout par suite de la diminution considérable de la surface d'émission.

Ces proportions devront donc être changées si l'on désire produire en plus ou moins grande abondance telle ou telle radiation. Les becs devant servir aux virages photographiques devront être plus pauvres en cérium que ceux destinés à l'éclairage courant.

Il est très probable également que si nous disposions de flammes plus chaudes que celles des brûleurs actuels, il faudrait augmenter les proportions du cérium dans le mélange.

Tel est, très succinct, l'exposé historique de la découverte du Dr Auer, des antécédents qui lui ont été opposés et enfin de la théorie même du manchon. Mais la découverte du Dr Auer a suscité des recherches nouvelles pour obtenir le meilleur rendement lumineux. On a perfectionné les brûleurs; ceux de MM. Denayrouse, Bandsept et surtout celui de M. Méker ont permis d'obtenir un meilleur rendement calorifique. Ces travaux suscités par le besoin d'obtenir le meilleur éclairage ont permis d'améliorer le chauffage. C'est ainsi que M. Méker a pu réaliser des fours pour fondre le platine, en se servant simplement de l'air et du gaz.

L'attention s'est portée aussi sur les globes qui protègent les becs Auer et, sous le nom de globes *holophanes*, on a vu apparaître, en 1896, des globes qui assurent une distribution uniforme de la lumière. La surface extérieure du globe est formée d'anneaux prismatiques horizontaux et la surface intérieure de prismes verticaux. Pour enlever la teinte blafarde due aux manchons usagés, on a donné au verre des globes une couleur rose, qui malheureusement affaiblit considérablement la lumière.

(74). Eclairage électrique. — Grâce à ces nombreux perfectionnements, l'éclairage au gaz par

incandescence avait complètement supplanté l'éclairage électrique. Les industriels, convaincus de l'économie obtenue avec le manchon Auer, n'hésitaient pas à abandonner leurs coûteuses installations électriques pour munir de manchons les anciens becs à gaz.

Mais la lutte de l'éclairage électrique contre l'incandescence au gaz semble devoir reprendre et pourrait peut-être se terminer en faveur du premier, par suite du remplacement du filament de carbone par des filaments plus réfractaires.

Il est, en effet, d'observation courante qu'un corps est d'autant plus lumineux que sa température est plus élevée ; et, en même temps que la température s'élève, la longueur des ondes émises diminue. C'est ainsi qu'un métal paraît d'abord rouge sombre, rouge cerise, avant d'atteindre le rouge blanc et enfin le blanc éblouissant. Or, M. Lummer a tracé la courbe de l'énergie émise par un filament de carbone ordinaire. Dans la fig. 24 ci-contre, on voit le maximum de cette courbe correspondre à la partie infra-rouge du spectre à 1 μ, 5. ; or, les radiations visibles ont des longueurs variant de 0 μ, 8 (rouge) à 0 μ 4 (violet). Il en résulte qu'une part très faible seulement de l'énergie électrique dépensée se trouve transformée en énergie lumineuse. On voit, en outre, que si l'on pouvait élever la température à laquelle est portée le filament, il en résulterait un déplacement de la courbe vers la gauche et, par suite, un accroissement considérable de l'énergie lumineuse. Malheureusement, il est impossible de pousser davantage la température des filaments de carbone, parce que la lampe est bientôt hors d'usage.

Le carbone, qui est un des corps les plus réfractaires

et que l'on n'est pas encore arrivé à fondre, se volatilise avec une grande facilité à haute température. Au fur et à mesure, se forme sur la lampe un dépôt noir opaque, qui diminue encore la puissance éclairante.

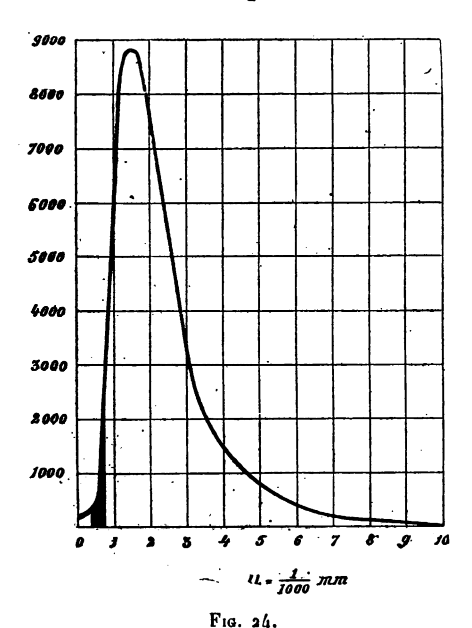


Fig. 24.

Le filament devenu plus mince est plus fragile, sa conductibilité ne diminue pas, parce que le coefficient de température du carbone est négatif, c'est-à-dire que sa résistance décroît au fur et à mesure que la température s'élève.

On a donc cherché à remplacer le carbone. Le corps qui conviendrait le mieux serait celui qui répondrait

aux conditions suivantes : posséder une surface rayonnante aussi peu noire que possible; être transparent, afin que le dépôt produit sur les ampoules ne soit pas trop opaque; ne pas se modifier avec le temps et avoir un coefficient de température positif.

M. Nernst a le premier fourni une solution heureuse. Laissant de côté les métaux qu'il ne croyait pas assez réfractaires, il s'est adressé aux oxydes qu'il a appelés conducteurs de la seconde classe. Les oxydes blancs de zirconium, de magnésium, etc., ne sont pas conducteurs à froid, mais le deviennent lorsqu'ils sont chauffés. Tel est le principe de la lampe de M. Nernst que nous décrirons plus loin en détail et dont le succès fut considérable au moment de son apparition, malgré l'inconvénient présenté par la lenteur de l'allumage. Presque en même temps, le Dr Auer lançait sa lampe à l'osmium, qui montra tout le parti que l'on pouvait tirer des métaux réfractaires. Alors commencèrent les recherches exécutées pendant de longues années aux Etablissements Siemens et Halske par MM. Von Bolton et Feuerlein, et qui conduisirent à la lampe au tantale. Ces patientes et belles recherches étaient couronnées d'un magnifique succès; elles avaient fait plus, elles avaient créé une chimie nouvelle, celle des métaux rares entre les rares, le colombium et le tantale; bien mieux, elles ont peut-être préparé une métallurgie nouvelle.

Après la lampe au tantale, on a eu les lampes au tungstène, au molybdène, etc., dont nous avons parlé à propos de ces métaux. Nons allons maintenant aborder l'étude des terres rares et des métaux, qui ont surtout servi à l'éclairage.

La plupart d'entre eux peuvent être portés à une

température supérieure à 2000°; mais à ce moment apparaissent en grand nombre les radiations ultra-violettes, et alors il convient de signaler les inconvénients pour les yeux d'une lumière artificielle trop riche en rayons actiniqnes. A la suite d'un long travail de comparaison entre les becs Auer et Sunlight[1], M. Crookes[1] a trouvé que le spectre ultra-violet du premier varie de 0 μ 345 à 0.4, celui du second entre 0.385 et 0.4. Nous empruntons la traduction de ses conclusions à l'excellent journal du docteur Quesneville :

Les spécialistes admettent que la lumière plus riche en rayons violets et ultra-violets que la lumière solaire doit être considérée comme nuisible à la vue. A la longue, ces rayons déterminent une destruction partielle des fibres du cristallin. En nombre excessif, ils donnent lieu à l'érythème et à tous les symptômes qui caractérisent le *coup de soleil*. Dans les stations centrales d'électricité, les ouvriers exposés continuellement à la lumière des lampes à arc souffrent parfois de cette affection. D'autre part, il ne faut pas non plus que la lumière artificielle soit trop riche en rayons jaunes. Ces derniers peuvent détruire temporairement l'érythropsine (substance photosensible de la rétine) et déterminer une fatigue du nerf optique qui nécessite un repos complet de la vue jusqu'à régénération de l'érythropsine. Cette destruction et cette régénération continuelles de l'érythropsine sont la conséquence naturelle de l'exercice de la vision. Mais comme la destruction de l'érythropsine devient anormale sous l'action des rayons jaunes, il est essentiel que ceux-ci ne prédominent pas dans la lumière artificielle.

En somme, la meilleure lumière artificielle est celle qui contient le minimum de radiations violettes, une proportion normale de rayons jaunes, et juste assez de rayons rouges

(1) Ce manchon, en faveur en Angleterre, est formé d'alumine avec un peu d'oxyde de chrome.

pour communiquer aux objets un ton chaud et agréable à l'œil. L'influence nuisible des lumières artificielles étant principalement due aux radiations ultra-violettes invisibles, la lumière Auer peut être considérée comme une fois et demie plus funeste à la vue que celle du manchon Sunlight.

ZIRCONIUM

DÉCOUVERTE. — DIFFUSION. — MÉTAL

(75). Découverte. — Au nombre des pierres précieuses qui provenaient de l'île de Ceylan, s'en trouvait une appelée *jargon* ou *zircon*, dont les propriétés étaient les suivantes : couleur très variable, grise, blanche, verdâtre, jaunâtre, brune et violette, cristaux formés de prismes quadrangulaires terminés par des pyramides ou des octaèdres à doubles pyramides, densité 4,416 à 4,7.

Wiegleb avait cherché à analyser le jargon : il l'étonnait et le pulvérisait ensuite dans un mortier de verre. Il fondait cette poudre avec de l'alcali et la précipitait ensuite au moyen des acides. Il trouva :

Terre vitrifiable.	87.5
— magnésienne	3.3
— calcaire	3.6
— martiale	2.5

Klaproth, en 1789, répéta l'analyse de Wiegleb en opérant presque de la même manière. Il se servait de soude caustique au lieu de carbonate de potasse. Il obtint, après cinq fusions, une solution complète dans l'acide chlorhydriqne. Le précipité formé par le carbonate de potasse fut divisé en deux portions et dissous d'une par

dans l'acide chlorhydrique, d'autre part dans l'acide sulfurique. Il reconnut l'existence d'une terre différente des cinq terres connues et l'appela *terra circonia*, terre circonienne ou zirconienne. Le zircon présentait la composition suivante :

Silice.	31.5
Nickel et fer.	0.5
Terre nouvelle.	60

Le zircon était très rare à l'époque, et Klaproth, poursuivant ses recherches, analysa, en 1795, un autre minerai qui provenait de Ceylan, l'*hyacinthe*, et qui se trouvait aussi dans le Hartz et en France. D'après Bergmann, l'hyacinthe était composée de : argile 40, terre siliceuse 25, terre calcaire 20, fer 13. Klaproth recommença l'analyse et y retrouva la terre zirconienne dans les mêmes proportions que dans le zircon. En faisant connaître son analyse, il exprimait le désir de voir confirmer ses expériences, puisqu'on pourrait les répéter sur une pierre plus commune. Guyton de Morveau, sur cette invitation, examina, en 1796, les hyacinthes que l'on trouvait dans le ruisseau nommé *lou riou pégouliou*, qui traverse le village d'Epailly près du Puy. Il constata que ces hyacinthes étaient d'une nature semblable à ceux de Ceylan. Vauquelin répéta peu de temps après ses expériences et la zircone fut définitivement caractérisée. En 1820, Pfaff montra que le rutile et la zircone étaient isomorphes.

Mais de nouveau, la question de l'existence de la zircone comme élément se posa en 1845. Svanberg, frappé de la différence qui existait entre les densités des différents zircons, crut que la zircone n'était pas simple, mais

renfermait trois oxydes métalliques. Les recherches d'Henri Rose, qui avait découvert le niobium et le pélopium, l'avaient certainement suggestionné dans ses travaux. Il appela l'un des trois oxydes *noriné*. Sjögren confirma les résultats obtenus par Svanberg en analysant un autre minerai de zirconium. Mais aucun autre chimiste n'a pu vérifier l'existence des terres nouvelles annoncées par Svanberg, même en suivant sa méthode de fractionnement. Berlin[1] signala le premier l'erreur de Svanberg. En 1869, au moment où la spectroscopie avait permis de découvrir de nouveaux éléments, Sorby croit apercevoir le *jargonium* dans la zircone; mais il reconnaît bientôt lui-même que les raies particulières observées par lui dans les produits d'attaque des minerais de zirconium étaient dues à la présence de l'urane.

(76). Diffusion. — Les zircons, d'abord très rares, se rencontrent un peu partout. En 1795, on les signale en Norvège à Fredriksvärn; en 1847, à Lichtfield dans le Maine. Hunt, en 1851, décrit des zircons provenant du Canada; en 1853, Wetherile ceux de Pennsylvanie; en 1859, Hofmeister ceux de Buncomte. A Miask, les zircons sont trouvés en abondance et décrits par Reuter en 1875. A partir de ce moment, la zircone est signalée dans un grand nombre de minéraux où tantôt elle existe en faible quantité, tantôt constitue l'élément le plus important.

On retrouve les zircons en Saxe, dans les gneiss, le micaschiste et les granits. Les recherches nouvelles ont montré que ce minéral est des plus répandus. Il existe dans le quartz, dans les gneiss, dans les micaschistes,

dans les syénites, dans les granits, dans les granulites, dans les trachytes et les basaltes, dans les calcaires même et les schistes talqueux du Tyrol. Il se trouve aussi dans les terrains de désagrégation de toutes ces roches, sables aurifères, sables monazites; mais les beaux cristaux sont toujours rares. Les granits de Suède renferment tous des petits cristaux de zircon et les syénites de Norvège, à cause de leur richesse en zircons, ont été appelées syénites zirconiennes. Les scories des usines de Taberg, d'après Sefström, contiennent du zirconium.

Tout récemment, en 1895, la zircone non combinée a été signalée à Ceylan (Rakwana); elle avait été trouvée deux ans avant, en 1893, à Jacupiranga, au sud de Sao-Paulo (Brésil) et appelée *brazilite* par Blomstrand. On la nomme aussi *baddeléyite*.

Comme nous le verrons, il existe de véritables mines de zircon en Amérique.

(77). Métal. — Berzélius[3] essaya le premier de préparer le zirconium en réduisant le fluozirconate de potassium par le potassium dans un creuset en fer. Il obtint ainsi du zirconium amorphe. On le prépare encore par la réduction de la zircone à l'aide du magnésium amené à l'état de fusion, en faisant passer des vapeurs de chlorure de zirconium sur du sodium porté au rouge; enfin, par l'action du zinc et du sodium (ou du magnésium) sur le chlorure double de sodium et de zirconium.

Le zirconium cristallisé se prépare comme le silicium cristallisé, en employant comme réducteur un métal capable de dissoudre le zirconium. Malheureusement, l'aluminium dont s'est servi M. Troost[1] se combine au

zirconium et on obtient ainsi un alliage très pauvre en aluminium, mais non le métal pur. M. Troost[2] a préparé le zirconium cristallisé par deux autres procédés, qui lui ont permis de l'obtenir pur : en réduisant vers 1 000 le zirconate de sodium par le fer ou en électrolysant du fluozirconate de potassium ou du chlorure double de zirconium et de sodium.

Enfin, ayant obtenu à l'aide du four électrique du carbure de zirconium correspondant à $Zr C^2$, M. Troost le transforma en fonte moins riche en carbone, en brasquant avec la zircone la coupelle de charbon.

Cette fonte d'un gris d'acier est extrêmement dure ; elle raye profondément le verre et n'est pas entamée par les limes les mieux trempées.

Elle est inaltérable à l'air, à la température ordinaire et ne s'oxyde que superficiellement au rouge quand elle est peu carburée. Elle brûle, au contraire, avec vif éclat quand elle est très carburée. Elle est inattaquable par l'eau et par les acides, sauf par l'acide fluorhydrique qui réagit même lorsqu'il est très étendu.

Dans l'arc électrique, M. Moissan a produit, suivant les conditions de l'expérience, du carbure ou une fonte de zirconium. En affinant cette fonte dans une brasque de zircone, comme l'avait fait M. Troost, M. Moissan[7] obtint du zirconium exempt de carbone et d'azote.

(78). Propriétés physiques. — Les propriétés de ce métal varient beaucoup avec son état physique. A l'état amorphe, il ressemble à de la poussière de charbon et conduit mal l'électricité. Il s'enflamme très facilement quand on le chauffe à l'air ; il se combine au soufre, à l'ammoniaque ou au cyanogène pour former un sulfure ou un azoture.



Le zirconium cristallisé se présente en lamelles semblables à de l'antimoine. La densité est de 4,15 (Troost), de 4,25 (Moissan); son point de fusion serait de 1300° (Troost). Sa chaleur spécifique de 0,0666. Très dur, il peut rayer le verre et le rubis. Il est paramagnétique.

(79). Propriétés chimiques. — Le zirconium cristallisé se laisse attaquer par les réactifs moins facilement que le zirconium amorphe. A froid, les acides ne l'attaquent pas, sauf l'acide fluorhydrique qui est son meilleur dissolvant.

Quand on réduit la zircone par le magnésium dans une atmosphère d'hydrogène, il se forme un hydrure ZrH^2, d'après Winckler.

Le zirconium se combine au carbone pour former deux carbures ZrC^2 et ZrC. Le premier s'obtient par le chauffage dans l'arc électrique d'un mélange de zircone et de charbon, ce dernier corps étant en quantité insuffisante. Préparé par M. Troost, ce carbure est extrêmement dur, il raie le verre et n'est attaqué que par l'acide fluorhydrique. Le second carbure, préparé par MM. Moissan et Lengfeld[1], est obtenu en chauffant le mélange précédent dans un tube de charbon au four électrique à une température aussi élevée que possible. Ce carbure, très dur encore, l'est cependant moins que le premier; en outre, il est beaucoup plus attaquable.

M. Wedekind a indiqué la possibilité de former un siliciure de zirconium, en chauffant la zircone avec du silicium au four électrique.

Dans les mêmes conditions, on produit avec le bore un borure de zirconium (MM. Tucker et Moody[1]).

Les azotures de zirconium obtenus par l'action de

l'azote, de l'ammoniaque, du cyanogène sur le zirconium chauffé, sont des substances attaquables seulement par la potasse et l'acide fluorhydrique.

Le fluorure de zirconium anhydre est volatil au rouge blanc, inattaquable par les acides et insoluble dans l'eau. Avec les fluorures alcalins, il forme les fluozirconates, sels dont les propriétés sont très importantes.

Le seul chlorure de zirconium anhydre est le tétrachlorure, qui se prépare par l'action du chlore sur un mélange de zircone et de charbon, sur de la fonte de zirconium ou par l'action du tétrachlorure de carbone sur la zircone. C'est un corps blanc, qui fume à l'air et se décompose par addition d'eau.

Le zirconium par sa combinaison avec l'oxygène fournit la zircone ZrO^2. Le protoxyde ZrO, préparé par Winckler sous forme d'une poudre noire pyrophorique, ne présente que peu d'intérêt.

La zircone ZrO^2 est amorphe ou cristallisée. Les propriétés de ces deux modifications deviennent les mêmes quand la variété amorphe a été très fortement calcinée. A cet état, la zircone n'est attaquée que par l'acide fluorhydrique ; les alcalis en fusion et les autres acides ne la dissolvent pas. Par fusion avec le bisulfate ou le fluorhydrate de fluorure de potassium, on l'attaque très aisément.

A l'état d'hydrate récemment précipité, la zircone est très facilement soluble dans les acides même organiques ; après lavage à l'eau bouillante ou dessiccation, elle devient moins soluble. La zircone se combine aussi aux bases en formant des zirconates insolubles.

L'azotate neutre et les azotates basiques sont très solubles dans l'eau. Il en est de même du chlorure et des



oxychlorures. Le sulfate neutre est moins soluble et les sulfates basiques sont presque insolubles. Les phosphates et arséniates sont insolubles.

Les sulfures de zirconium n'ont pas été obtenus à l'état pur. On les prépare par la voie sèche, en chauffant dans l'hydrogène un mélange de zirconium amorphe et de soufre, en faisant passer des vapeurs de sulfure de carbone sur la zircone chauffée au rouge ou en sublimant du chlorure de glucinium dans de l'hydrogène sulfuré sec. Les sulfures obtenus, poudre brune amorphe, ou paillettes gris d'acier, ne sont pas décomposés par l'eau ni par les acides (sauf l'acide fluorhydrique).

Poids atomique. — Le poids atomique admis par la Commission internationale est de 90,6, à la suite des travaux de Marignac (analyse du fluozirconate de potassium) de MM. Weibull, Meyer et Seubert, Ostwald, Cleve, Bailey (calcination du sulfate) et de M. Venable (analyse du chlorure).

MINÉRAUX. — GISEMENTS. — MINES

(80). Minéraux. — Les minéraux de zirconium renferment ce corps soit à l'état d'*oxyde*, soit à l'état de combinaisons complexes.

Oxydes. — *Baddéléyite* (Brazilite). — Cristaux rouges P.S. = 6,025. ZrO^2 96,5 p. 100. Rakwana (Ceylan) Jacupiranga (Brésil, Sao Paulo).

Silicates. — Anhydre et hydraté.

Zircon. — SiO^4Zr. — Cristaux en apparence quadratiques, couleur variable. P.S. = 4,05 à 4,75. D. = 7,5. ZrO^2 — 64 à 65,7 p. 100.

Malacon. — SiO^4Zr avec 3 p. 100 d'eau. — Plaques couleur cannelle. P.S. = 3,9 à 4,04 D. = 6. — ZrO^2 de 47 p. 100 à 66 p. 100.

Hitteroë (Norvège), La Villate près Chanteloube (Haute-Vienne), Finlande; Massachussets.

Auerbachite. — $3SiO^2 2ZrO^2$ 55,2 p. 100. Ekaterinoslaw.

Les autres minéraux sont des silicates, colombates et tantalates complexes. Les plus riches sont :

Catapleite. — Silicozirconate de sodium. P.S. = 2,8 D. = 6. — ZrO^2 de 30 à 40 p. 100. — Brevig, Groenland.

Eudialyte (Eucolite). — Silicozirconate de sodium, calcium, fer et manganèse. — P.S. = 2,9 à 3,8 — ZrO^2 de 10 à 20 p. 100 de 2,27 à 4,80 p. 100. — Norvège, Groenland, Arkansas.

Wœhlerite. — Silicozirconocolombates de calcium et de sodium. P. S. = 3,4 — ZrO^2 de 15 à 23 p. 100.

Polymignite. — Silicozirconotitanates de cérium, d'yttrium, etc. P.S. = 4,8. — ZrO^2 de 14 à 29 p. 100. Norvège.

Zirkelite. — Titanozirconate de calcium fer et magnésium. P.S' = 4,7. — ZrO^2 50 p. 100.

Sao Paulo (Brésil).

Le zirconium se rencontre dans un grand nombre des minerais de terres rares, tels que l'*æschynite*, la *cérite*, la *colombite*, l'*erdmannite*, l'*euxénite*, la *fergusonite*, la *koppite*, la *monazite*, la *samarskite*, la *tantalite*, la *thorianite*, la *tritomite*, la *tscheffkinite*, l'*uraninite* et le *xénotime*.

(81). Gisements et Mines. — Il existe près de Miask de véritables mines de zircon qui ne sont pas

exploitées. Récemment, on a trouvé de grandes quantités de zircon dans la Nouvelle-Zélande et au Texas. Mais les seules mines exploitées en ce moment sont celles de la Caroline du Nord, d'où on a extrait, en 1903, 1 500 kil. d'une valeur totale de 8000 francs. Les zircons se retirent facilement de la gangue après broyage, par simple lavage, à cause de leur grande densité.

Traitement. — Le minerai est broyé dans un broyeur à boulets aussi finement que possible. Il est fondu avec deux fois son poids de fluorhydrate de fluorure de potassium, dans un creuset en graphite. Il est nécessaire de chauffer très lentement jusqu'à fusion complète. Dès que la fusion est obtenue, le feu est éteint. En la prolongeant, on ne rend pas l'attaque plus complète et on risque de perdre une partie du produit, le fluorure grimpant avec une extrême facilité le long des parois du creuset.

Après refroidissement, la masse fondue est traitée par l'eau chaude additionnée d'acide fluorhydrique. Pour rendre la dissolution plus facile, il convient de détacher le plus possible la masse fondue du creuset ; en général, elle subit un retrait et elle se détache facilement. La quantité d'acide fluorhydrique ajoutée correspond au dixième de la masse à dissoudre. La silice reste insoluble à l'état de fluosilicate de potassium, la zircone se dissout très aisément à l'état de fluozirconate.

On concentre la solution filtrée dans une capsule d'argent ; le fluozirconate cristallise, le fer et les autres métaux restent en solution. Les cristaux sont égouttés et lavés à l'eau froide pour les débarrasser des eaux-mères ; on les fond ensuite dans un creuset de platine.

La silice qui avait été entraînée est alors complètement volatilisée, le titane est rendu insoluble. La masse fondue est broyée et dissoute dans l'eau chaude, puis cristallisée à nouveau. On sépare les premiers cristaux obtenus et l'eau-mère. On peut encore précipiter par l'alcool. Les cristaux purs bien essorés sont redissous dans l'eau chaude aiguisée d'acide fluorhydrique. Le fer et les autres métaux sont précipités par addition progressive d'ammoniaque à chaud. Par cette méthode simple, on sépare le fer de la zircone. La liqueur filtrée est versée dans une solution d'ammoniaque et la zircone hydratée se précipite. A partir de ce moment, on peut se servir de n'importe quel récipient en verre ou en bois. L'hydrate de zircone est lavé par décantation un grand nombre de fois, jeté sur une toile, puis desséché et tamisé. On doit calciner la zircone aû rouge ; pour cela, on opère dans un creuset de platine, en chauffant progressivement et en remuant la masse. Des traces de silice sont encore éliminées pendant ce chauffage qui dure souvent plusieurs heures.

L'hydrate desséché est en grands morceaux translucides, très durs et difficiles à pulvériser quand on l'a précipité d'une solution presque neutre. Il est au contraire semblable à de la farine quand la solution fluorhydrique est très acide. Sous cette dernière forme, la zircone est plus facile à calciner et convient mieux pour la fabrication des lampes.

Cette méthode fort longue de traitement des zircons rappelle le mode d'attaque indiqué par Marignac[2] :

Le zircon pulvérisé, tamisé et traité par l'acide chlorhydrique pour le débarrasser du fer provenant du mortier, est mêlé avec deux ou trois fois son poids de fluorhydrate de

potassium. Le mélange est chauffé d'abord dans une grande capsule de platine, parce qu'il subit d'abord une fusion aqueuse accompagnée d'un boursouflement, mais bientôt il se prend en une masse sèche et dure. On peut alors le concasser et en remplir entièrement un grand creuset de platine que l'on chauffe au rouge dans un feu de charbon. Une lampe à alcool suffirait très bien si l'on n'opérait que sur 20 à 30 grammes de zircon à la fois, car il n'y a pas besoin d'une température très élevée pour obtenir la fusion. La matière devient parfaitement liquide et, au bout de dix à quinze minutes, le zircon est complètement attaqué. Le produit est coulé, grossièrement pulvérisé, puis on le fait bouillir avec de l'eau à laquelle on ajoute de l'acide fluorhydrique. Il faudrait une très grande masse d'eau pour le dissoudre complètement, à cause de la faible solubilité du fluosilicate de potasse; mais il n'est pas nécessaire de dissoudre ce sel, sa présence n'empêche pas la dissolution du fluozirconate de potasse, très soluble dans l'eau bouillante. On doit verser la liqueur bouillante sur un filtre ; la texture cristalline du fluosilicate de potasse permet une filtration très rapide et un lavage à l'eau bouillante qui est très promptement terminé.

Le fluozirconate de potasse se dépose presque en entier en cristaux par le refroidissement de la liqueur filtrée ; on en retire encore un peu en concentrant l'eau-mère par l'ébullition et faisant cristalliser par le refroidissement jusqu'à ce qu'on voie se former des cristaux lamellaires de fluorhydrate de fluorure de potassium.

Je me suis assuré qu'on obtient ainsi, très facilement, la presque totalité de la zircone à l'état de fluozirconate de potasse. En effet, si l'on réduit la dernière eau-mère avec le résidu de fluosilicate resté sur le filtre, et si l'on décompose le tout par l'acide sulfurique pour chasser le fluorure de silicium, on obtient du sulfate de potasse qui, dissous dans l'eau et traité par l'ammoniaque, ne donne qu'un précipité insignifiant de zircone très ferrugineuse.

Le fluozirconate de potasse ainsi obtenu est presque pur. On parvient du reste aisément à le purifier complètement en le faisant redissoudre dans l'eau chaude, filtrer et cristal-

liser de nouveau par refroidissement. La très grande différence de solubilité de ce sel à chaud et à froid rend cette opération très facile.

Pour extraire de ce sel la zircone, le procédé le plus convenable consiste à le décomposer par l'acide sulfurique, à calciner fortement le produit et à le laver à l'eau bouillante. La zircone ainsi obtenue se lave très facilement et ne retient pas de potasse.

Quelle que soit la méthode suivie, la zircone obtenue doit être pure. La silice à l'état de traces n'est pas très nuisible, mais dès que la teneur en silice devient appréciable, les bâtonnets de zircone deviennent cassants. Dans la communication lue par M. Beebe[1] devant la section de Pittsburg de l'American Chemical Society, cet auteur indique, parmi les précautions les plus utiles lors de la préparation de la zircone, l'élimination des poussières. On y arrive en purifiant l'air qui pénètre dans le laboratoire, et, pour cela, on fait passer l'air qui arrive dans la pièce à travers une pluie d'eau.

Cours. — Le kilogramme de zircons provenant de la Caroline se vend de 4 à 5 francs; le prix des zircons de Norvège varie de 12 à 14 francs par kilogramme.

USAGES

(82). Usages. — La zircone ainsi préparée peut servir à l'éclairage quand on la porte à très haute température, à l'aide d'un chalumeau oxhydrique ou oxyacétylénique ou sous l'action d'un courant électrique.

Sous la première forme, l'emploi de la zircone est

connu depuis longtemps, grâce au capitaine Caron[3]. Berzélius avait déjà signalé, en 1825, l'éclat que la poudre de zircone prenait dans la flamme de la lampe d'émailleur. L'année suivante, Thomas Drummond indiquait comme moyen d'éclairage puissant, l'incandescence de la chaux vive sous la flamme du chalumeau oxhydrique; mais la chaux se désagrégeait rapidement.

Le capitaine Caron, cherchant à améliorer la lumière oxhydrique, fut conduit à étudier les terres infusibles pour remplacer la chaux et la magnésie, qui ne présentaient pas assez de résistance. Il reconnut d'abord que le chalumeau fournissait le maximun de lumière quand l'hydrogène était en léger excès. Sous l'action de cette flamme réductrice, les oxydes les plus fixes subissent un commencement de réduction. L'acide titanique fond, devient bleu et souvent noir. Avec un réglage convenable, il se produit un jaillissement d'étincelles dues à la combustion du titane. Ces étincelles disparaissent quand on augmente la dépense en oxygène. Les acides tungstique, colombique, tantalique, les oxydes de chrome, d'uranium, de cérium et de lanthane fondent tous quand la flamme du chalumeau contient un excès d'hydrogène et le produit de la fusion prend une teinte différente de celle des oxydes primitifs, montrant un commencement de réduction. Enfin, les derniers oxydes se volatilisent plus ou moins. Le capitaine Caron[3] fut alors conduit à essayer les zircons.

J'ai essayé également le silicate de zircone, dont je connaissais l'infusibilité; mais, comme je m'y attendais, les zircons pulvérisés et agglomérés ont donné très peu de lumière *(ce qui arrive en général avec les silicates)*. Il me restait à employer la zircone. D'après Berzélius, cette terre

a la propriété d'être infusible et de briller d'un éclat éblouissant à la flamme du chalumeau. C'est, en effet, ce que j'ai trouvé, et de plus elle ne semble pas volatile lorsqu'on la soumet à la chaleur de la flamme oxhydrique. J'emploie journellement depuis plus d'un mois le même crayon de zircone, que je chauffe sur un angle vif, et je n'ai pas pu trouver encore aucune trace d'usure, de volatilisation ou de réduction partielle; ce fait est très important, car avec un jet de gaz aussi faible que celui de la lampe dont je me sers, la partie de la flamme qui donne la lumière est très restreinte, et il est nécessaire que la matière incandescente reste toujours à la même distance du bec; à mesure que le crayon s'use, cette distance augmente et la lumière diminue de plus en plus.

Le capitaine Caron conclut à l'emploi de la zircone pour l'éclairage oxhydrique, l'augmentation de lumière obtenue en remplaçant la magnésie par la zircone étant dans le rapport de 6 à 5. En même temps, le savant expérimentateur indique le moyen d'économiser la zircone, matière fort coûteuse alors; il ne se sert de zircone que du côté exposé à la flamme; le reste peut être fait en magnésie ou en terre réfractaire.

Tessié du Motay (Br. nº 80810 — 1868) fit breveter en France un procédé d'éclairage par incandescence avec la zircone. Diverses lampes furent construites par Wiesnegg en France ou par Newton en Angleterre. Mais ce procédé d'éclairage, à cause du prix élevé de l'oxygène et de l'hydrogène, ne s'est pas généralisé. Il sert seulement pour quelques appareils à projection. Tout récemment, l'emploi de la zircone seule ou mélangée à d'autres oxydes (yttria) vient d'être remis en honneur grâce à l'acétylène. Le dard du chalumeau oxyacétylénique est dirigé sur des pastilles, sur des boules ou sur

des cylindres formés d'un mélange de ces oxydes rares. Pour assurer la conservation du mélange, on communique au cylindre un mouvement de rotation.

Mais l'emploi le plus intéressant de la zircone pour l'incandescence est celui qu'en a fait M. Nernst. Les oxydes tels que la zircone, la magnésie, l'alumine et en général les alcalinoterreux et les terres rares ne conduisent pas le courant à la température ordinaire. Mais il n'en est plus de même quand on vient à les chauffer. M. Nernst a fondé sur leur emploi la construction d'une lampe d'un rendement très élevé. Son premier brevet date de 1897; la composition des bâtonnets fut tenue pendant longtemps secrète. On a employé les mélanges suivants :

	1	2	3	4	5	6
Zircone . . .	90	80	70	10	»	»
Yttria. . . .	10	10	30	20	30	17.5
Erbine . . .	»	10	»	20	30	2.0
Thorine . . .	»	»	»	70	70	80.0
Cérine . . .	»	»	»	»	»	0.5

Des difficultés très grandes ont dû être surmontées pour obtenir des bâtonnets solides, aussi identiques que possible et d'une égale résistance. Il a fallu ensuite réunir ces bâtonnets aux fils conducteurs, encastrer ces derniers dans une porcelaine non seulement réfractaire, mais encore isolante à la température à laquelle elle était chauffée. Enfin, un dispositif spécial doit permettre d'échauffer le bâtonnet, afin de le rendre conducteur et, en outre, pour ne pas brûler la lampe, de compenser

par une résistance auxiliaire l'accroissement de conductibilité du bâtonnet due à l'élévation de la température.

Les oxydes aussi purs que possible, préparés comme nous l'avons vu pour la zircone, sont mélangés en proportions correspondantes à l'une des formules précitées. (Les deux plus employées paraissent être les deux premières.) On y ajoute 5 p. 100 d'amidon ou de gomme adragante et de l'eau aussi pure que possible. L'eau ne doit pas renfermer de sels calcaires et il est préférable d'employer de l'eau distillée. Par pétrissage et malaxage, on obtient une pâte dure que l'on force à passer à travers une filière. Le cordon est reçu sur une toile qui se déroule, puis séché et coupé en tronçons d'une longueur supérieure à celle des bâtonnets. Chaque tronçon est chauffé progressivement au blanc dans un étui de platine. Après cette forte calcination, il est prêt à être transformé en bâtonnet.

Dans le premier dispositif imaginé par M. Nernst, les terminaisons du bâtonnet étaient reliées aux fils conducteurs au moyen de fils de platine enroulés aux extrémités. Les spires de platine étaient ensuite recouvertes d'une pâte formée de débris de filaments calcinés, agglomérés avec du chlorure de zirconium.

La solution définitive et très élégante a été trouvée par M. Marshall Hanks. Pour obtenir cette terminaison des bâtonnets, les filaments coupés à une longueur supérieure sont chauffés à l'une de leurs extrémités dans l'arc électrique. L'extrémité fond et prend la forme d'une sphère. A ce moment, un fil de platine chauffé jusqu'à son point de fusion est brusquement introduit dans la sphère en fusion et une gouttelette de pla-

tine reste dans la masse. Ce globule de platine servira de point d'attache au fil conducteur que l'on soudera à l'aide du chalumeau oxhydrique. Comme les oxydes se contractent sous l'action de la chaleur, il en résulte que la connexion est parfaitement assurée par ce dispositif. La figure ci-contre (fig. 25) montre clairement la manière d'opérer et la forme du bâtonnet ainsi obtenu. Il est nécessaire que les bâtonnets aient tous même longueur. On y arrive fort aisément de la

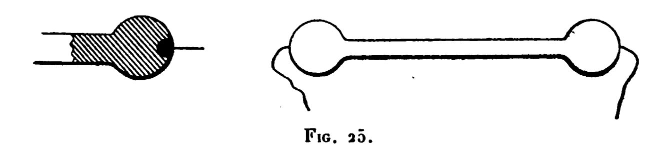


Fig. 25.

manière suivante : pendant que le bâtonnet est chauffé dans l'arc électrique, son image est projetée sur un écran et l'ouvrier, qui se place toujours dans les mêmes conditions (inclinaison, distance), arrête l'opération quand l'image des deux sphères terminales vient se placer entre deux repères fixes marqués sur l'écran.

Les dimensions des filaments sont les suivantes :

Volts.	Bougies.	Diamètres.	Longueur.
110	25	$0^{mm},5$	15 millim.
220	30	0 ,35	25 —

Les bâtonnets qui doivent fonctionner avec une intensité inférieure ou égale à $0^{amp}5$ ont une section pleine; pour des intensités supérieures, les bâtonnets sont creux. Sans cette précaution, les filaments se ramolliraient. Le centre, meilleur conducteur, commencerait à fondre avant que la surface extérieure ait été portée à une

température suffisante pour obtenir l'incandescence. Un bon ouvrier peut préparer 35 pièces à l'heure.

Les filaments terminés sont classés ensuite d'après leur résistance. Un seul opérateur arrive à en mesurer 1 300 par jour. Il est à remarquer que la différence de potentiel, qui, avec la terminaison Nernst, est la même sous courant continu ou alternatif, varie avec la nature du courant dans le cas de la terminaison Hanks. Elle est de 20 volts plus basse dans le cas du courant continu. Dans le cas du courant alternatif, la durée des filaments est augmentée quand on se sert de fréquences élevées. Enfin, l'influence des impuretés (de la silice en particulier) est considérable quand on se sert de courants alternatifs.

De plus, il est à noter qu'un filament, qui éclaire régulièrement en courant continu, peut présenter des irrégularités considérables quand il est placé dans un courant alternatif.

Les fils conducteurs sont encastrés dans une porcelaine spéciale, qui doit avoir les propriétés exactement inverses de celles du filament. Elle doit être très réfractaire et cependant isolante à chaud. La porcelaine ordinaire étant trop conductrice, on s'est servi d'un mélange de kaolin, d'alumine et de silice sans feldspath.

Pour permettre l'allumage de la lampe, il faut échauffer le filament. Dans ce but, on met une spirale de platine recouverte de pâte à porcelaine. Cette spirale n'est plus traversée par le courant dès que la lampe s'éclaire. C'est là le point faible de l'appareil; il faut toujours un certain temps avant que la lampe s'allume.

Au fur et à mesure que l'incandescence augmente, la

température et la conductibilité du filament croissent, et la lampe serait bientôt détruite si l'on n'employait pas un régulateur d'intensité. Ce rhéostat est formé d'une spirale de fer dont la résistance initiale varie de 80 à 100 ohms. Cette résistance augmente à mesure que la température du fil s'élève; par suite de cette variation de conductibilité en sens inverse de celle du filament, on obtient bientôt un régime d'équilibre; mais il en résulte une certaine dépense en énergie, un huitième environ de l'énergie totale.

Tout l'ensemble est placé dans l'air ou dans une atmosphère d'acide carbonique; il semble bien que l'oxygène soit nécessaire au bon fonctionnement de la lampe. Dans le vide ou dans une atmosphère d'hydrogène ou d'azote, le filament se détruit rapidement. Une lueur bleue ou brune entoure alors le bâtonnet, qu'il soit soumis à l'action d'un courant continu ou alternatif. Elle est due à la production de vapeurs métalliques.

La température atteinte est voisine de 2 300 degrés; la lumière est très blanche et très belle et le spectre continu. Le rendement de la lampe, c'est-à-dire le rapport de la quantité d'énergie transformée en radiations lumineuses à la quantité totale d'énergie fournie par la source, atteint 0,85 p. 100, alors que dans les lampes au carbone, il varie de 0,2 à 0,45 p. 100. La consommation par bougie est comprise entre 1,3 et 1,5 le watt; elle est supérieure à 3 pour les lampes au carbone. La durée utile[1] des différentes parties de la lampe Nernst n'est pas uniforme. Celle du dispositif de chauffage est

1. On appelle durée utile d'une lampe la période pendant laquelle le pouvoir éclairant n'a pas encore diminué de 20 p. 100.

de huit mois, tandis que celle du filament est de huit cents heures; la spirale du régulateur de résistance peut fonctionner pendant trois ans. La diminution du pouvoir éclairant de la lampe tient à la dissociation progressive du filament, puis à la volatilisation des conducteurs en platine. Il se dépose un enduit noir sur la lampe. Cette volatilisation est d'autant moindre que le platine est plus pur.

Mais le plus grave défaut des lampes Nernst est la lenteur avec laquelle elles s'allument. On s'est préoccupé de construire des filaments s'allumant d'eux-mêmes. Le point de départ de ces nouvelles recherches est dû aux faits suivants : si on enroule un bâtonnet de zircone autour d'un filament de carbone dans le vide, après 4 ou 5 allumages et un fonctionnement de plusieurs heures, la coloration du bâtonnet est changée; le changement se produit d'abord aux terminaisons, puis s'avance vers le milieu. Le bâtonnet s'allume alors de lui-même. Sous l'action du carbone à haute température, il s'est en effet formé du carbure ou du métal carburé bon conducteur. Au lieu de carbone, on peut prendre une atmosphère d'hydrocarbures, de vapeurs, de sodium ou de potassium.

M. Sander[1] a créé une lampe à zircone en utilisant une réaction analogue. Il a observé qu'un mélange de zircone, d'oxydes de terres rares ou d'oxydes alcalino-terreux avec du magnésium, chauffé à haute température dans une atmosphère d'hydrogène, fournit un produit pulvérulent qui peut conduire le courant sans chauffage préalable après un certain traitement. La zircone ou les oxydes formeraient une combinaison hydrogénée et l'hydrure pourrait conduire le courant; dans une atmos-

phère d'azote, on obtiendrait un azoture; mais le résultat serait moins bon, pour l'éclairage.

Les filaments sont préparés de la manière suivante : on chauffe d'abord dans l'hydrogène un mélange de zircone et de magnésium. La magnésie est enlevée par l'acide chlorhydrique et la masse, bien lavée à l'eau pure, est pulvérisée. Cette poudre (100 p.) est mélangée avec du carbure de zirconium (90 p.) et 10 parties de rhodium métallique ou d'une masse équivalente d'oxyde de rhodium, puis additionnée d'une solution de gomme et de cellulose. La masse plastique obtenue est moulée en filaments. Ceux-ci sont séchés, chauffés à 300° pour brûler les matières organiques, et ensuite portés à très haute température dans le vide à l'aide d'un courant électrique. Sous cette forme, ils sont comparables aux bâtonnets de la lampe Nernst et il faut les échauffer pour les rendre conducteurs. On les chauffe à nouveau, mais dans une atmosphère d'hydrogène. Ils deviennent alors bons conducteurs et ils ont pris un éclat métallique.

Un kilogramme de zircone pourrait fournir 100 000 filaments. La dépense d'énergie au début était de 2 watts par bougie et le prix de la lampe, de beaucoup inférieur à celle à osmium ou à tantale, permettait déjà de les concurrencer. Comme pour la lampe à osmium, il fallait mettre trois lampes en série sur un réseau à 110 volts, la lampe à zircone ne supportant qu'une tension de 37 à 44 volts, quand elle n'avait qu'un filament. De nouveaux perfectionnements ont été apportés à la construction de cette lampe. Chaque lampe contient maintenant deux filaments ancrés dans l'ampoule qui est très allongée, et la consommation spécifique s'est abaissée à

1,3 watt par bougie. Mais la grande longueur des filaments a amené un nouvel inconvénient; les filaments sont très mous à chaud et peuvent en s'affaissant venir en contact; il se produit alors un court-circuit et la lampe est détruite. La lumière obtenue est très blanche et très belle.

MM. Holma Tucker et Van Wagenen ont d'ailleurs breveté une lampe à arc, dont les électrodes sont formées de carbure de zirconium aggloméré au moyen de goudron ou de mélasse. Ils préparent le carbure de zirconium en chauffant au four électrique un mélange de poudre de zircon et de charbon. La lumière brille d'un éclat exceptionnel.

Le carbure de zirconium a servi à préparer des lampes à incandescence s'allumant d'elles-mêmes. Fabriquées récemment en Allemagne, elles n'ont pas encore été introduites sur le marché.

Tout récemment, une lampe à incandescence dont le filament serait formé d'un alliage de zirconium et de tungstène vient d'être inventée par le Dr Zernig. Les lampes de cette sorte seraient très robustes et fonctionneraient aussi bien en courant alternatif qu'en courant continu. Leur consommation serait de 1,3 et 1,5 watt par bougie; il en existerait deux types, 16 bougies sous 110 volts et 32 bougies sous 220 volts. Le procédé de fabrication serait fondé sur l'utilisation de combinaisons hydrogénées du tungstène et du zirconium; le mélange des hydrures et des métaux serait comprimé et les filaments fabriqués à la presse. Ce mode opératoire rappelle celui décrit plus haut à propos de la lampe de M. Sander.

La zircone est utilisée aussi en joaillerie. Les plus

belles pierres proviennent de Ceylan. La véritable zircone aux couleurs de feu est très rare et par suite de grand prix. L'autre zircone, appelée *jargon* par les indigènes de Ceylan, est presque incolore, blanchâtre ou couleur de fumée. On l'appelle parfois diamant de Ceylan ou de Matara.

Pour les polir, on se sert d'un plateau de cuivre, tournant à grande vitesse et recouvert de zircons pulvérisés. Quand les pierres sont bien polies et d'une belle eau, leur valeur peut varier de 5 à 15 francs le carat. Autrefois ces pierres étaient peu appréciées.

CHIMIE ANALYTIQUE

(83). Recherche qualitative. — Au chalumeau, les sels de zirconium ne fournissent pas de réaction colorée.

Dans la recherche microchimique de la zircone, on produit des cristaux d'oxalate zirconopotassique ou de fluorzirconate de potassium ou de rubidium. Pour la première réaction, il faut que la dilution ne dépasse pas 1/200 et que la liqueur soit peu acide. On ajoute de l'oxalate acide de potassium, le précipité est formé d'octaèdres (fig. 26) ; avec le titane, on aurait des bâtonnets. Pour l'autre, on ajoute à une solution de sulfate ou de chlorure un mélange de fluorure d'ammonium, d'acide chlorhydrique et de chlorure de rubidium (fig. 27).



Fig. 26 (d'après l'*Encyclopédie chimique*).

La fusion de silicate, de zircone hydratée avec du carbonate de sodium permet d'obtenir des lamelles hexagonales très caractéristiques de zircone.

Au point de vue qualitatif, les réactions les plus nettes du zirconium sont la précipitation de l'hydrate par la potasse, la soude ou l'ammoniaque dans les liqueurs qui ne renferment pas d'acide tartrique. Le précipité est insoluble dans un excès de réactif ; il est au contraire soluble dans les carbonates alcalins employés en excès. L'acide oxalique et l'oxalate d'ammonium précipitent la zircone à l'état d'oxalate soluble aussi dans un excès de réactif ; mais l'ammoniaque précipite complètement cette dernière solution. L'hyposulfite de sodium précipite totalement la zircone à l'ébullition. L'eau oxygénée précipite un oxyde de zirconium.

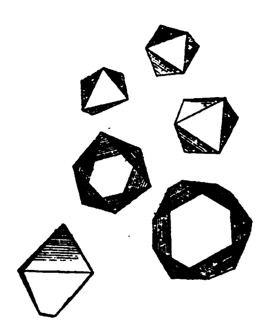


Fig. 27 (d'après l'*Encyclopédie chimique*).

(84). Séparation et dosage. — Quantitativement, le zirconium est toujours dosé à l'état de zircone. On obtient la teneur en zirconium en multipliant par 0,805,

Le procédé de Marignac (81) permet d'obtenir la zircone rigoureusement pure et de la doser dans ses minerais ou ses composés, quand elle n'est pas accompagnée des éléments suivants, pour lesquels nous indiquons le meilleur mode de dosage.

Pour séparer le zirconium d'avec l'uranium, M. Percy H. Walker[1] propose de fondre le mélange des oxydes avec le bisulfate de soude, de dissoudre avec de

l'eau froide et d'ajouter de l'eau oxygénée. On verse la solution dans la soude renfermant de l'eau oxygénée. En chauffant au bain-marie, la zircone se dépose à l'état dense et l'uranium reste en solution. Le même procédé permet de séparer le fer de l'uranium.

La séparation du zirconium et du titane est une opération analytique des plus difficiles. En attaquant par le fluorure acide de potassium, on obtient un mélange de fluozirconate et de fluotitanate. Ce dernier, moins soluble, est précipité de la zircone par l'addition d'eau oxygénée. D'après M. Bailey [1], la zircone se précipite intégralement sans entraîner de titane.

La méthode de dosage volumétrique du titane en présence de la zircone, indiquée par Pisani, a été perfectionnée par Marignac et a servi de type pour le dosage d'éléments analogues, ainsi que nous l'avons vu. Le mélange est fondu avec du bisulfate de potassium. Dans la liqueur additionnée d'acide sulfurique, on plonge un bâton de zinc pour réduire le titane, on retire rapidement le zinc et on titre au permanganate.

YTTRIUM

DÉCOUVERTE. — DIFFUSION. — MÉTAL

(85). Découverte. Diffusion. — Vers la fin de 1787, Arrhénius découvrit, dans le canton d'Ytterby, en Suède, un minéral nouveau, noir, grisâtre, dont la cassure était entièrement semblable à du verre. Ce minéral, plus dur que l'acier, agissait un peu sur l'aimant. Sa densité était de 4.237.

Geyer le décrivit, en 1788, dans les annales de Crell et Rinmann en fit mention à la même époque dans son Dictionnaire des mineurs.

Gadolin[1] l'analysa en 1794 et y découvrit une terre nouvelle; son analyse fut publiée dans les transactions de Stockholm de 1794 et dans les annales de Crell de 1796, et, contrairement à une opinion généralement admise, il l'appela Ytterjord (terre d'Ytterby). Il lui trouva beaucoup de rapport avec la zircone et observa qu'elle communiquait, comme cette dernière, une saveur douce aux acides qui la dissolvent.

En 1797, elle fut nommée *yttria* par Ekeberg[1], qui répéta les essais de Gadolin et obtint les mêmes résultats.

En 1800, Vauquelin et Klaproth confirmèrent les conclusions d'Ekeberg et de Gadolin, et, en 1802, Eke-

berg publia de nouvelles recherches sur l'yttria, au moment où il découvrait le tantale dans le minéral appelé par lui *yttrotantalite*. Le minéral analysé par Gadolin fut appelé *gadolinite*. L'yttria a été retrouvée ensuite dans un grand nombre de minerais rares où elle est contenue parfois en quantités très importantes. Elle existe en petites quantités dans un grand nombre de roches. C'est ainsi que par l'examen des spectres de phosphorescence, M. Crookes[2] a reconnu sa présence dans la calcite, le gypse, la pérowskite, le zircon, l'anglésite, la magnésite, l'harmotome, la célestine, l'oolite, la blende gallifère, le corail et l'eau de mer.

(86). Métal. Propriétés physiques. — Cleve, par l'action du sodium sur le chlorure anhydre d'yttrium, obtint un métal impur. L'électrolyse du chlorure double de sodium et d'yttrium ou la réduction de ce sel par le sodium a permis de préparer un métal plus impur, semblable à du fer, très oxydable, qui décompose l'eau à la température de l'ébullition.

(87). Propriétés chimiques. — L'yttrium fournit un hydrure, d'après Winckler, qui l'aurait préparé à l'état impur par l'action du magnésium sur l'yttria.

Le chlorure anhydre est blanc; il fond facilement, mais ne se sublime qu'à très haute température.

Avec l'oxygène, l'yttrium ne fournit qu'un seul oxyde parfaitement blanc quand il est calciné. P.S. = 4,83. Les sels sont tout blancs et très solubles, à l'exception des phosphates, carbonates et oxalates.

M. Petterson a obtenu le carbure en réduisant l'oxyde par le charbon au four électrique. M. Moissan l'a obtenu à l'état cristallisé. Il est décomposé par l'eau

et fournit un mélange gazeux contenant 72 p. 100 d'acétylène, 18 p. 100 de méthane, 5 p. 100 d'éthylène et de l'hydrogène (Moissan et Etard [1]).

Poids atomique. — La Commission internationale a adopté 89 pour poids atomique, d'après les travaux de MM. Cleve, Urbain et Muthmann.

MINÉRAUX. — GISEMENTS. — MINES. — USAGES

(88). Minéraux. — L'yttria se rencontre dans un grand nombre de minéraux rares. Ceux qui en renferment le plus sont des silicates, des phosphates, des carbonates ou des tantalates.

Xénotime (Ytterspath, Hussakite, Wiserine, Castelnaudite). — Phosphate d'yttria renfermant un peu de zircone, de thorine et de terres cériques. — P.S. = 4, 5 à 5,1. D. = 4 à 5. — De 54 à 63 p. 100 de terres yttriques. — Hvalö, Hiteroë (Suède). Arendal, Ar¨scheeren (Norvège), Colorado, N.-Caroline (Etats-Unis), Minas Geraes, Bahia, Diamantina (Brésil).

Fergusonite (Tyrite, Bragite, Yttrotantalite brun). — Colombotantalates de terres yttriques, avec des terres cériques, de l'urane, du thorium et du zirconium. — P.S. = 5,7 à 5,8. D. = 5 à 6. — 27 à 46 p. 100 de terres yttriques. — Hampemyr (Arendal), Ytterby (Norvège), Silésie, Groenland, Massachusets, Texas, Nouv. — Caroline.

Polycrase (Euxénite). — Colombates d'yttria renfermant de la thorine et des terres cériques, — P.S. = 5 à 5,2. — D. = 5.5. — De 20 à 35 p. 100 de terres

Corps dosés	Polycrase (Euxénite)		GADOLINITE			FERGUSONITE			
	HITTERÖE	MOREFJAR	LLANO	HITTERÖE	BRODBÖ	TIRITE DE KELLE PRÈS ARENDAL	BRAGITE DE HAFE	FERGUSONITE DE GAMBE KARARFURT	XENOTIME DATTAS BRÉSIL
Terres yttriques	13.20	25.69	41.55	44.96	45.93	30.95	38.63	32.87	64.10
» cérique	8.43	2.25	7.84	6.33	16.90	9.73	3.48	0.51	»
Oxyde de fer	2.54	3.49	13.38	12.13	11.34	1.58	»	1.65	0.4
» de calcium	1.63	»	0.74	0.23	»	2.50	2.42	»	»
» de magnésium	3.92	»	»	»	»	»	»	»	»
» de glucinium	»	»	11.33	10.18	»	»	»	»	»
» d'aluminium	5.41	»	»	»	»	»	»	»	»
» d'uranium	7.75	8.55	»	»	»	6.53	»	1.68	»
Silice	»	»	23.79	25.59	24.16	»	»	»	»
Zircone	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Thorine	»	»	0.58	»	»	»	»	»	»
Acide phosphorique			»	»	»	»	»	»	35.90
» titanique	34.96								
» colombique	18.37		»	»	»	48.17	45.25	15.52	»
» tantalique	»		»	»	»	»	2.13	46.78	»
» stannique	»		»	»	»	0.47	0.87	»	»
Eau	2.87	3.47	1.03	»	0.60	»	»	»	»
	99.08	101.94	100.24	99.42	98.93	99.93	92.78	99.01	100.40

yttriques. — Jolster, Arendal, Tvedestrand (Norvège), Brevig, Hitterö (Suède). N.-Caroline.

Gadolinite (Ytterbite, Yttrialite). — Silicates de terres yttriques, renfermant des terres cériques souvent en forte proportion. P.S. = 4 à 4.3. D. = 6.5. — de 5 à 60 p. 100 de terres yttriques. — Fahlun, Ytterby, Finbo, Kararfvet, Hitterö (Norvège), Colorado, Texas.

Rowlandite. — Silicates contenant une assez forte proportion de terres cériques et un peu de thorine. P.S. = 4,5 à 47 p. 100 de terres yttriques. — Texas.

Kainosite. — Silicates basiques ne renfermant que des terres yttriques. — P.S. = 3,41. — 30 p. 100 terres yttriques, Hitterö (Norvège).

(89). Gisements. — L'yttria provient surtout de la *gadolinite* ou de l'*yttrialite*. Le premier de ces minerais se trouve en Norvège, en Suède, et dans le Texas. (comté de Llano). Ce dernier dépôt est d'une faible étendue et semble provenir d'une éruption volcanique. Le minerai qu'on en extrait est radioactif; il produit dans le quartz des colorations bleuâtres.

L'yttrialite renferme en plus grande quantité des terres cériques. La *fergusonite* et la *rowlandite* sont aussi très riches en yttria. L'*yttrotitanite* présente au contraire des teneurs très variables.

Traitement. — Pour retirer l'yttria de la gadolinite et de l'yttrialite, on traite le minerai broyé par l'eau régale. La solution séparée du résidu est évaporée à sec plusieurs fois pour insolubiliser la silice. On sépare celle-ci par filtration, et on ajoute de l'acide oxalique à la liqueur neutre. Les terres rares précipitent, le fer et la plupart des métaux restent en solution. Après

lavage, séchage, les oxalates sont calcinés. Les oxydes ainsi obtenus sont dissous dans l'acide chlorhydrique dilué, on met dans la solution du sulfate de potassium en cristaux et les terres du groupe cérique se précipitent. La solution filtrée est traitée par l'ammoniaque, pour éliminer la plus grande partie du sulfate de potassium. Le précipité est redissous par l'acide chlorhydrique, puis traité à nouveau par l'acide oxalique. Les oxalates séchés sont calcinés, et les sels de potassium sont éliminés par lavage à l'eau chaude.

Ce mode de traitement des minerais fournit des oxydes excessivement fins, qui conviennent très bien pour la préparation des bâtonnets de lampes.

Il y a avantage à prendre des terres de poids atomique élevé, et le minerai du Texas est à ce point de vue supérieur aux autres. Voici, d'après M. Beebe[1], les poids atomiques de l'ensemble des terres yttriques retirées d'un certain nombre de minerais :

Yttrialite	115
Rowlandite.	107
Fergusonite.	103
Gadolinite	100

Les minerais des autres pays ont un poids atomique qui varie entre 90 et 92.

(90). **Usages.** — L'yttria est employée, mélangée à la zircone, dans les bâtonnets de la lampe Nernst, dans les pastilles chauffées à l'aide du chalumeau oxyacétylénique. Pour éviter dans ce dernier emploi que la même partie soit toujours chauffée, on donne au mélange la forme d'un cylindre. Ce cylindre est placé sur un support qu'entraîne un mouvement d'horlogerie,

en sorte que la flamme vient frapper sans cesse des régions nouvelles, et l'usure du cylindre est ainsi rendue plus régulière.

On a proposé aussi d'employer l'yttria mélangée à la zircone pour faire des fours électriques à résistance.

CHIMIE ANALYTIQUE

(91). Recherche et dosage. — L'oxyde d'yttrium, quand il est pur, est blanc; après une forte calcination, il se dissout lentement dans les acides en fournissant des solutions incolores.

Il ne possède pas de réaction spéciale au chalumeau. Les sels ont une saveur douce et astringente.

Sa recherche microchimique est fort difficile. On obtient des cristaux en forme de croix assez caractéristiques, en précipitant par l'acide oxalique l'yttrium en solution chlorhydrique.

L'yttrium se distingue de l'aluminium et du glucinium en ce que la potasse et la soude produisent un précipité qui ne se dissout pas dans un excès de réactif, et que l'acide tartrique ne gêne pas la précipitation.

On peut le différencier du thorium, en ce que son oxalate se dissout mal sous l'action de la chaleur, dans l'oxalate d'ammonium et que, par refroidissement, tout l'yttrium se dépose à nouveau; des terres cériques, du thorium et du zirconium, en ce que le sulfate double d'yttrium et de potassium se dissout facilement dans l'eau et dans une solution de sulfate de potassium.

La précipitation par les alcalis fixes en présence d'acide tartrique est une réaction de l'yttrium que ne

possèdent ni le thorium, ni le cérium, ni le zirconium.

Enfin, l'hyposulfite de sodium ne précipite pas l'yttrium, même à l'ébullition, alors que l'alumine, la thorine, la zircone et le titane sont précipités.

L'yttrium se dose à l'état d'oxyde, qu'on obtient par les alcalis ou les carbonates alcalins. Le carbonate d'ammoniaque dissout un peu d'yttrium, mais le laisse déposer quand on chauffe à l'ébullition.

THORIUM

DÉCOUVERTE. — DIFFUSION. — MÉTAL

(92). Découverte. — La découverte du thorium, due à Berzélius, a une histoire aussi curieuse que celle du vanadium. Berzélius, en 1817, étudiant une *gadolinite* de Korarfvet et un minéral provenant de Finbö, crut trouver une terre inconnue fort analogue à la zircone. Il lui donna, conformément à la coutume d'alors, le nom d'une divinité scandivane et l'appela *Thorine* en l'honneur du dieu Thor. Mais quelques années plus tard, il reprit l'étude de cette terre et fut amené à conclure, en 1824, qu'elle n'était autre chose qu'un phosphate d'yttrium.

La thorine devait reparaître quatre ans plus tard, redécouverte par Berzélius[5] dans un minéral provenant de l'île Löv-ön près de Brevig en Norvège. Il appela le minéral thorite, et à ce moment décrivit un certain nombre de ses composés.

Malgré les travaux de Berzélius qui avaient fourni des résultats très nets, Bergemann[1], en 1851, décrit l'oxyde d'un nouveau métal, le *donarium*, qu'il avait retiré d'un minéral appelé par lui *orangite* à cause de sa couleur. Damour[1] montra bientôt que ce minéral était un uranate de

plomb et de thorium. L'identité du donarium et du thorium, établie par Damour[1], fut confirmée par Berlin[2], puis par Delafontaine[1]. Et Bergemann[2], quelques années plus tard, reconnut lui-même son erreur.

En 1862, nouvelle méprise de Bahr[1] qui croit trouver dans un minéral de Rönsholm une terre différente de la thorine, qu'il prend pour l'oxyde d'un métal nouveau, le *wasium*. Son erreur tenait à ce qu'il étudiait, non pas la thorine ordinaire, mais un métaoxyde analogue à l'acide métastannique. Nicklès, Delafontaine et Popp, tout en niant l'existence du wasium, s'étaient trompés aussi sur la nature de cet oxyde, qu'ils prirent, l'un pour de l'yttria mélangé à du didyme ou à du terbium, l'autre, pour des terres de la cérite, et le dernier pour de l'yttria souillée de cérium. Bahr[2] reconnut plus tard l'inexactitue de son interprétation.

(93). Diffusion. — Le thorium, définitivement reconnu, fut trouvé dans un grand nombre de minéraux rares; mais quand le Dr Auer eut montré son importance au point de vue de l'incandescence par le gaz, on le rechercha, et des sables qui n'en renfermaient qu'une très faible quantité furent utilement exploités. M. Phipson[1] montra que les granites norvégiens renfermaient 2 p. 100 de terres rares, dans lesquelles se trouvait en très faible quantité du thorium. C'est dans les formations primitives du globe hercyniennes et calédoniennes, que l'on rencontre le thorium à l'état de mouches. Les sables monazites, si importants aujourd'hui au point de vue de l'industrie du thorium, proviennent de la désagrégation de ces roches anciennes. Les parties les plus denses, or, monazite, zircon, colombite, etc., restent en haut des

cours d'eau, alors que les parties les plus légères sont entraînées vers la mer.

(94). Métal. — Berzélius essaya, mais en vain, de réduire par le potassium le sulfate ou l'oxyde anhydre. Ce procédé a échoué, malgré l'affirmation de Bergemann. Berzélius réussit, au contraire, à obtenir le thorium par l'action du potassium sur les composés halogénés dn thorium. Il convient de prendre certaines précautions, parce que la réaction est très vive. Le métal obtenu par Berzélius était très impur. Nilson[1], le premier, obtint du thorium mélangé d'oxydes en réduisant par le sodium du chlorure double de thorium et de potassium. Il opérait dans un cylindre en fer garni au fond d'une couche de chlorure de sodium. Au-dessus se trouvaient des couches alternées de chlorure double et de sodium métallique, recouvertes de chlorure alcalin. Le tout était chauffé progressivement, après avoir soigneusement vissé le couvercle. Par lavage à l'eau, à l'alcool et à l'éther, on retirait du thorium impur.

M. Troost réussit à produire du thorium, par l'électrolyse du chlorure, mais il n'indiqua pas alors les propriétés du métal ainsi préparé.

Winckler parvint à réduire la thorine à l'aide du magnésium en excès, en chauffant au rouge faible une molécule de thorine et quatre molécules de magnésium. La poudre grise était un mélange de thorium et de magnésium.

Au four électrique, on n'obtient pas le métal, mais un carbure, comme l'a montré M. Troost[2] :

J'ai fait un mélange intime de thorine et de charbon de sucre très finement tamisé et employé en quantité inférieure

à celle qui est théoriquement nécessaire pour la réduction de l'oxyde. Le mélange, fortement comprimé en petits disques et placé dans une coupelle en charbon, est soumis à l'action de l'arc électrique dans un appareil clos traversé par un courant lent d'acide carbonique. La réduction se fait plus facilement qu'avec la zircone et donne une masse métallique fondue qui contient du carbone. La composition de cette fonte donne :

Th. . . .	90.5	91.0	90.9
C.	9.5	8.2	9.1

Ces chiffres s'éloignent peu de ceux qu'exige la formule ThC^2, sa densité à 15° est 10°15.

On diminue la proportion de carbone en brasquant la coupelle avec de la thorine. Cette fonte est moins dure que celle de zirconium ; elle ne raye que faiblement le verre et elle est très cassante.

Cette fonte s'altère à l'air en foisonnant comme de la chaux vive au contact de l'eau. Chauffée au rouge, elle brûle avec plus de rapidité que la fonte de zirconium. M. Troost, en refondant le carbure avec un excès de thorine, obtint des globules métalliques dont il n'a pas encore indiqué les propriétés.

MM. Moissan et Etard[1] ont préparé de leur côté une fonte assez dure pour rayer le verre, qui restait inaltérable à l'air froid. La densité de cette fonte est de 9,4 p. 100, elle renferme 7 p. 100 de carbone. Elle est formée de métal mélangé de carbure et d'azoture.

(95). Propriétés physiques. — Le métal le plus pur obtenu par l'action des métaux alcalins sur les combinaisons halogénées du thorium est une poudre à éclat métallique gris sombre. Au microscope, on aperçoit des lamelles hexagonales, cassantes, isomorphes avec celles du silicium.

Chydenius[1] détermina sa densité, 7.657 à 7.795. Nilson trouva, au contraire, pour le métal qu'il avait préparé, 11.00, et cependant ce métal ne renfermait que 80 p. cent environ de thorium.

Nilson détermina en même temps sa chaleur spécifique, qu'il trouva égale à 0.02787.

Chauffé à l'air, le thorium ne se modifie pas jusqu'à 120°. A plus haute température, il brûle sans fondre.

Le thorium est paramagnétique. $X = 81.10^{-6}$.

Dans un courant de chlore ou dans les vapeurs de brome, d'iode et de soufre, le thorium brûle avec éclat.

L'eau froide et l'eau chaude ne l'altèrent pas ; mais il se dissout très facilement dans l'acide chlorhydrique chaud ou concentré, plus lentement dans cet acide étendu et froid ou dans les autres acides.

(96). Propriétés chimiques. — Le thorium se combine à l'hydrogène, à l'azote, au carbone, au silicium pour former un hydrure, un azoture, un carbure et un siliciure. Dans certaines conditions, on obtient un mélange de ces composés.

On ne connaît qu'un chlorure de thorium, le tétrachlorure, qui se prépare par l'un quelconque des procédés que nous avons signalés à propos du tungstène. Il se présente sous la forme d'aiguilles blanches fusibles à 900° et sublimables à cette température. Ce chlorure se dissout dans l'eau et forme plusieurs hydrates.

Le thorium fournit avec l'oxygène deux oxydes, dont le plus important est la thorine ThO^2. Quand celle-ci est pure, elle est parfaitement blanche et excessivement réfractaire. Elle ne fournit au Bunsen qu'une lumière

pâle, blafarde, de teinte lilas. Après calcination, elle ne se dissout que dans l'acide sulfurique concentré. Elle se prépare en calcinant le nitrate ou les hydrates. Ces hydrates correspondent rarement à l'oxyde hydraté normal, mais sont des oxydes condensés, comme l'ont montré MM. Wyrouboff et Verneuil[1]. Les sels de thorium les plus importants sont le nitrate, le sulfate et l'oxalate. La solubilité du premier est très grande; celle du second diminue avec la température, parce qu'il se forme des hydrates de moins en moins riches en eau. L'oxalate de thorium est insoluble dans l'eau, dans les acides étendus et même dans l'acide nitrique concentré, et très soluble dans l'oxalate d'ammoniaque.

L'eau oxygénée produit dans le sulfate de thorium un précipité de peroxyde du type Th^2O^7 (Cleve).

Alliages. — M. Hönigschmid[1] a préparé un alliage cristallin de thorium et d'aluminium en chauffant ces deux métaux ensemble, dans le vide, à 1 000°, et en réduisant par l'aluminium un mélange de thorine et de fluorure double de potassium et de thorium.

Cet alliage, qui ressemble à l'aluminium, n'est pas altéré par les lessives alcalines. La formule serait $ThAl^3$.

On connaît aussi un alliage de platine et de thorium.

Poids atomique. — Berzélius détermina le premier le poids atomique du thorium, en dosant l'acide sulfurique et l'oxyde dans le sulfate anhydre. Le chiffre obtenu était trop élevé; il a été en s'abaissant peu à peu et c'est à Nilson que l'on doit les meilleures déterminations. La Commission internationale a adopté 232.5.

MINÉRAUX. — GISEMENTS. — MINES

(97). Minéraux. — Les minéraux de thorium sont très rares. Les plus riches sont : la thorite avec sa variété l'orangite, l'auerlite, l'œschynite, la samarskite et la monazite.

Thorite (Orangite). — Silicate hydraté de thorium renfermant parfois des quantités assez notables d'oxyde d'uranium et du fer, du manganèse, du calcium, du magnésium, du plomb et de l'étain. Brune, noire ou orangée. Eclat résineux, cassure conchoïdale. — P.S. = 4,1 à 5,19. — Brevig, Arendal, Hitterö, Lieven et Arö (Norvège), lac Champlain (Etats-Unis).

Auerlite. — Silicate de thorium avec un peu de terres cériques et de la zircone. — P.S. = 4 à 4.75. — de 69 à 72 p. 100 de thorine. — Freemann-Mine, Price-Land Henderson (N.-Caroline).

Æschynite. — Colombate de terres rares où prédomine la thorine. — P.S. = 4.6 à 5. — D. = 6,5. — De 45 à 23 p. 100 de thornie. — Miask.

Samarskite. — Colombate et titanate de terres rares. — P.S. = 5,5 à 5,9. — D. = 5 à 6. — De 12 à 21 p. 100 de thorine. — Miask, Canada, N.-Caroline. Colorado.

Monazite. — Phosphates de terres rares, dont la composition est des plus variables et qui compte plusieurs variétés (Edwardsite, Cryptolite, Turnerite), où les terres cériques prédominent, de 37 à 74 p. 100, et où la teneur en thorine varie depuis 1,23 (Australie) à 32,45 (Oural), en moyenne de 10 à 15 p. 100. P.S. = 4.6 à 5.3. — Arendal, Kristiansfjord, Kararfvet (Norvège), Saint-Christophe (France), iasMk, Monts

CORPS DOSÉS	ORANGITE	THORITE	THORITE	MONAZITE			SABLES MONAZITES		
				OURAL	COMTÉ DE BURKE	MONTAGNES BLEUES	SHELBY CAROL. N.	BELLEWOP CAROL. N.	COMTÉ DE BURKE
Thorine	71.65	57.91	50.06	17.95	6.49	8	2.32	1.19	1.43
Terres cériques	»	»	1.39	49.40	62.26	64.2	63.80	59.09	40.86
» yttriques	»	»	»	»	»	»	»	»	3.20
Oxyde de fer	0.59	5.79	7.60	1.86	»	»	»	0.65	»
» de calcium	1.59	2.58	1.99	1.68	»	»	»	»	1.20
» d'uranium	1.13	1.58	9.78	»	»	»	»	»	»
» de magnésium	traces	0.36	0.28	»	»	»	»	»	»
» d'aluminium	0.17	0.06	»	»	»	»	»	0.15	1.62
Zircone	»	»	»	»	»	»	1.52	2.68	11.10
Silice	17.52	18.98	17.04	»	1.40	»	3.20	1.45	6.40
Acide phosphorique	»	»	»	28.50	29.28	29.07	28.16	26.05	18.38
» stannique	»	»	»	2.10	»	»	»	»	»
» titanique	»	»	»	»	»	»	0.61	1.40	4.67
« colombique	»	»	»	»	»	»	»	»	»
» tantalique	»	»	»	»	»	»	»	6.39	0.66
Eau	6.14	9.50	9.46	»	0.20	»	»	»	»

Ilmen (Russie), Canada, Portland, Burke, Amelia, Alexander (Colorado), N.-Caroline, Virginie, Nouvelle-Grenade, Connecticut (Amérique du Nord), Bandeirinha (Minas Geraes), Brésil.

(98). Gisements et mines. — Au début de la fabrication des manchons d'Auer, on exploita la thorite et en particulier sa variété, l'orangite, plus riche en thorine. Mais les seuls gisements connus étaient ceux du fjord de Langesund, près d'Arendal. Ce minerai coûtait alors 1 000 francs le kilogramme. Il était à peu près impossible d'en avoir plus de quinze kilogrammes à la fois. De nouveaux gisements de thorite furent découverts ; on se servit aussi des minéraux rares, tels que l'œschynite, la samarskite; mais le kilogramme de thorite valait encore 300 francs environ il y a quelques années. Aujourd'hui, quoiqu'il ne soit pas utilisé, il vaut plus de 50 francs.

Tous les minerais de thorium ont été délaissés depuis que l'industrie de l'incandescence a appris à traiter avec profit les sables monazites. Toutefois, il semble qu'un minerai nouveau, la thorianite, découvert à Sabaragamuwa (Ceylan), puisse être exploité industriellement. MM. Dunstan et Blake[1] ont étudié ce minéral, qui est le premier minerai riche en thorium trouvé dans les possessions anglaises. La thorine y existerait à l'état d'oxyde et la teneur en thorine serait de 70 à 80 p. 100. Les autres oxydes, urane, cérine, zircone, oxydes de plomb et de fer, seraient aussi à l'état libre ou combinés avec un peu de fer. L'attaque de ce minerai par l'acide nitrique est très facile, la silice et la zircone restent dans le résidu insoluble. Le nitrate de thorium

s'obtiendrait ensuite très facilement à l'état pur par l'un des procédés de séparation que nous allons étudier. Ce minerai serait vendu 40 000 francs la tonne et permettrait aux industriels anglais de préparer la thorine.

Enfin, on annonçait la découverte au Japon, dans la province de Mino, à Nœëgi, près de Takayama, d'un nouveau minéral fortement radioactif, qui serait constitué par un silicate double d'uranium et de thorium. Ce minerai pourrait devenir intéressant pour l'industrie de la thorine, si l'uranium trouvait lui-même plus d'emploi.

Dans la monazite, la thorine fut signalée la première fois par Kersten[1], en 1839. Stepard[1], en analysant deux ans avant une monazite du Connecticut, n'y avait pas indiqué la présence de thorine. L'existence de la monazite fut constatée en un certain nombre de points, mais elle s'y trouvait toujours en faible quantité; et, jusqu'en 1895, elle était considérée comme un minéral très rare. A ce moment, l'industrie de l'incandescence par le gaz prenait son véritable essor, comme nous l'avons vu ; la composition définitive du manchon étant trouvée, il fallait de la thorine. Les vrais minéraux de thorium restaient toujours à l'état de raretés.

L'attention se porta alors sur les anciens placers formés de sable d'alluvion, où l'on avait signalé les minéraux les plus divers et, entre autres, un sable jaune à forte densité constitué par de la monazite, que l'on avait rejeté après en avoir retiré l'or. Dans les placers de la rivière Sanarka, ceux des deux Carolines, celui de l'Idaho, on retrouva la monazite et alors commença l'exploitation de ces anciens bassins aurifères avec moins d'âpreté que jadis et peut-être avec plus de profit.

Les sables monazités proviennent de la désagrégation des roches primitives et se déposent en général dans les lits des torrents, des petites rivières ou sur les bords de la mer. A côté de la monazite, se trouvent de nombreux minéraux : zircon, fergusonite, xénotime, sphène, rutile, magnétite, colombite, samarskite etc. Les gisements les plus importants et exploités régulièrement se rencontrent aux États-Unis et dans le Brésil. D'autres ont été découverts et pourront un jour concurrencer les premiers.

Aux Carolines. — Le gisement des sables monazités occupe une surface de 1 600 milles carrés qui s'étend sur la Caroline du Nord (comtés de Burke, Mac-Dovell, Rutherford, Cleveland et Polk), sur la Caroline du Sud (partie nord du comté de Spartanburg), et enfin, en Virginie (comté d'Amélia). C'est dans le lit des petites rivières provenant des montagnes du Sud, contrefort des Montagnes Bleues, que se forment les dépôts de sables précisément là où on avait trouvé l'or. La couche de sable atteint 50 à 60 centimètres d'épaisseur et les ruisseaux n'ont souvent que trois mètres de largeur. La eneur de ces sables en monazite est très faible, depuis des traces jusqu'à 0,5 p. 100 au plus ; et les dépôts les plus riches s'accumulent près des sources à cause de la forte densité de la monazite. La monazite de la Caroline du Nord renferme jusqu'à 4 p. 100 de thorium et cette monazite se trouve dans l'ouest à Brindletown (comté de Cleveland), Gum Branch (comté de Mac-Dovell), Bellewood et Carpenter's Knob (comté de Cleveland).

Dès 1879, M. Hidden avait signalé la présence de monazite dans ces sables aurifères.

Idaho. — Ce n'est qu'à une date beaucoup plus récente

que la monazite a été signalée dans les anciens placers de l'Idaho. A 30 milles au N. N. E de Boise-City, on a trouvé de la monazite; près d'Idaho-City, dans les sables des lacs, à Wolf-Creck, près de Placerville, dans les résidus de lavages des alluvions aurifères.

Au Brésil. — M. Orville A. Derby, directeur du Musée national de Rio de Janeiro, a découvert la monazite dans les granits et les gneiss de la côte du Brésil. Dans les dunes de la côte, au sud de la province de Bahia, près de l'île Alcobaca, se trouvent en grande abondance ces sables monazités ; sans cesse lavés par les vagues, ils sont continuellement déplacés.

De son côté, M. Gorceix, directeur de l'Ecole des Mines d'Ouro Preto, signala la présence de la monazite dans les anciens placers et dans les sables diamantifères de Minas Geraes, de Sao Paulo et de Goyaz. A Diamantina, la monazite est accompagnée de xénotime. Ce dernier minéral prédomine dans les graviers diamantifères près de Dattas à 30 kilomètres au sud de Diamantina. La monazite se présente sous forme de gros nodules tachetés en jaune par l'orangite dans les mines de diamants de Cuyaba, Villa-Bella et Corumba.

Tous les sables brésiliens sont très riches en thorium et n'en renferment pas moins de 4 à 6 p. 100.

D'autres gisements de sables monazités ont été signalés dans les placers d'Arroquia (Colombie), dans les sables de rivière de Buenos-Ayres (République argentine), dans les Etats Malais à Pahang, avec de la cassitérite, de l'ilménite et de la colombite. Au Canada, la monazite a été exploitée dans le comté d'Ottawa à la mine de Villeneuve. En Australie, on a découvert

des gisements assez considérables, paraît-il, contenant de 4 à 8 p. 100 de thorine. Enfin, même en France, près du Puy, on en a trouvé dans le lit du petit ruisseau qui traverse Saint-Christophe.

(99). Exploitation. — L'exploitation et l'enrichissement mécanique des sables monazités varient beaucoup. Dans la Caroline du Nord, on a commencé par exploiter la monazite des lits de rivière de la même manière que l'on opérait pour l'or. On se sert de sluices ayant 2 m. 40 de longueur, 0 m. 50 de largeur et 0 m. 50 de profondeur. Un homme verse le sable sur une plaque perforée, placée à l'extrémité supérieure dans le jet d'eau. Un aide remue le sable à l'intérieur du sluice pour que les parties les plus légères soient entraînées ; à la fin de la journée on recueille la monazite et l'or qui peut s'y trouver. On obtient de 18 à 32 kilogrammes de sable riche en monazite par jour et par sluice. On sèche le sable et on élimine encore les minerais magnétiques à l'aide d'un gros aimant. Pour être marchand, ce sable doit contenir de 65 à 70 p. 100. Ce mode de traitement assez sommaire n'est plus employé, parce que la monazite du lit des ruisseaux a été presque totalement exploitée.

On a dû traiter alors les dépôts de graviers situés dans les vallons ou à flanc de côteau. Pour extraire les sables des dépôts, on fonce des petits puits ayant 1 à 2 mètres de profondeur pénétrant jusqu'à la couche sablonneuse. Un sluice se trouve à l'entrée de chaque puits et les puits sont disposés en lignes parallèles. La couche de sable monazité peut atteindre 90 centimètres, exceptionnellement 3 ou 4 mètres. En moyenne, elle est

de 60 centimètres. Dans la Caroline du Sud où le sable est très pauvre, on obtient un sable très riche en monazite en se servant de deux sluices placés l'un au-dessus de l'autre. Ce sable renferme jusqu'à 85 p. 100 de monazite.

Enfin, la roche elle-même, quoique très dure, peut être exploitée utilement à cause de sa teneur en or ; la monazite reste comme sous-produit.

Le sable enrichi est séché, on le concentre encore en le faisant tomber par un tuyau étroit, d'une hauteur de 1 m. à 1 m. 50, sur une plate-forme unie ou sur une table. Dès qu'un tas s'est formé, les minéraux les plus légers avec les grains de monazite les plus fins roulent sur les bords. On les enlève alors avec un balai. Mais cette manière d'enrichir le minerai est fort onéreuse en raison de la main-d'œuvre qu'elle exige et produit trop de déchet.

Dans la Caroline du Nord, on a eu recours aux séparateurs électromagnétiques. D'après M. Korda[1], on se sert des machines Rowand à 4 pôles et de la machine Wetheril déjà décrite. Sur les deux premiers pôles de la machine Rowand, on enlève le fer titané et sur les deux autres le grenat. La partie du minerai qui est faiblement magnétique est traitée ensuite par un appareil Wetheril et l'on sépare alors la monazite, qui est faiblement magnétique, du quartz et de l'anatase qui ne le sont pas du tout. Un minerai américain ainsi traité aurait fourni quatre fractions :

Fer titané.	24.0	p. 100
Grenat	23.0	—
Monazite	45.5	—
Quartz et anatase. . . .	7.0	—

On distingue dans le commerce trois sortes de monazites :

1° Celle du Brésil fine en grains ronds de couleur ambrée ;

2° Celle du comté de Cleveland à arêtes vives en cristaux jaunes mélangés de minéraux divers : grenat, zircon, chromite, ilménite ;

3° Celle du contrefort N.E. des Montagnes Bleues, en cristaux brun foncé de la grosseur d'un poids.

Le sable du Brésil, outre sa forte teneur en thorium, présente l'avantage d'être attaqué directement par l'acide sulfurique ; il est nécessaire de pulvériser la monazite américaine pour pouvoir la dissoudre.

(100). Traitement. — Les sables monazités, la théorite ou orangite sont attaqués de la même manière, mais ces deux derniers minerais très rares ne sont utilisés que par les petits fabricants qui ne veulent pas s'astreindre au traitement de grandes quantités de sables pauvres en thorine. Un prudent silence est gardé sur les modes de traitement suivis, à cause du prix de l'acide oxalique employé pour la précipitation des terres rares. Chaque industriel garde jalousement les tours de main qui lui permettent d'obtenir à meilleur compte le nitrate de thorium. Il n'y a qu'un point bien connu, le mode d'attaque.

Le minerai ou les sables pulvérisés, s'il est nécessaire, sont mélangés avec leur poids et l'acide sulfurique très concentré. La masse s'échauffe, fait prise peu à peu, tandis qu'il s'échappe des gaz en grande quantité. On fait l'opération dans des marmites en fonte. La masse pâteuse peut être chauffée dans les marmites jusqu'à

300° ou dans un four à sole siliceux. Au bout d'un jour environ, l'attaque est terminée. On laisse refroidir et on concasse la masse.

On dissout les morceaux dans 20 fois leur volume d'eau glacée; le sulfate de thorium se dissout très aisément. Le résidu est examiné pour voir s'il ne renferme plus de thorium. En général, il est formé de silice, de fer titané, de zircon, mais il peut contenir aussi des acides colombique et tantalique.

Après ce mode d'attaque qui est général, les sulfates sont traités par l'acide oxalique. Nous n'indiquerons pas tous les procédés publiés, mais deux seulement, qui ont reçu la sanction de la pratique et ont été appliqués au traitement de plusieurs tonnes de sables.

Le premier a été indiqué par MM. Wyrouboff et Verneuil[1].

Précipitation des sulfates par une quantité d'acide oxalique moitié moindre que celle nécessaire pour précipiter la totalité des terres, lavage du précipité par décantation; transformation des oxalates par ébullition avec une solution de carbonate de sodium à 10 p. 100, et addition à la fin de soude pour précipiter la thorine. Récupération de l'oxalate de soude. Dissolution des carbonates par la plus faible quantité d'acide chlorhydrique. Précipitation de la thorine en ajoutant à la solution aussi peu acide que possible une bouillie de bioxyde de baryum. Toute la thorine est ainsi précipitée. Elle retient 20 à 30 p. 100 des autres terres.

Ce précipité est lavé grossièrement en le recueillant sur une toile et dissous dans l'acide chlorhydrique. On étend d'eau, de manière que la teneur en acide soit de 15 p. 100, et on précipite par l'acide oxalique. On lave

par décantation pour éliminer le fer. On dissout l'oxalate de thorium en traitant le précipité par une solution de carbonate d'ammoniaque, additionnée d'ammoniaque caustique. La thorine passe totalement en solution avec 7 p. 100 des autres terres, qui sont des terres yttriques. On traite par la soude et on récupère encore l'oxalate; puis on redissout à froid le précipité bien lavé avec la plus petite quantité possible d'acide nitrique. On étend d'eau jusqu'à n'avoir que 2 p. 100 de thorine et on traite par l'eau oxygénée. La thorine ainsi obtenue renferme un millième des autres terres; elle fournit une lumière jaunâtre au lieu de la pâle lumière violacée caractéristique de la thorine pure. On l'obtient rigoureusement pure par une deuxième précipitation.

Le second procédé est celui suivi par MM. Chenal et Douilhet pour préparer les magnifiques sels de terres rares que tous ont pu admirer à l'Exposition de 1900.

Les sulfates sont précipités par de l'acide oxalique en léger excès. Les oxalates lavés par décantation sont attaqués par l'acide sulfurique. L'acide oxalique est récupéré en même temps que les terres sont précipitées par du carbonate de potassium additionné de potasse. L'oxalate acide de potassium sert pour la photographie. On en récupère ainsi 92 p. 100.

Le précipité des carbonates bien lavé est attaqué par l'acide chlorhydrique en quantité insuffisante pour les dissoudre totalement. Le résidu insoluble renferme plus de 90 p. 100 de thorium et presque la totalité de la thorine. On la redissout par un excès d'acide ou on la précipite par l'hyposulfite de sodium à l'état de sulfite basique. Le sulfite redissous dans l'acide nitrique est cristallisé plusieurs fois de suite.

C'est par des procédés analogues et sans doute fort peu différents qu'est préparé actuellement le nitrate de thorium.

(101). Variation des cours. — Les exportations de monazite ont été très importantes au début; elles étaient faites par une maison américaine qui s'est fondée en 1895. La première année, on a exporté 225 tonnes de monazite à 3,5 p. 100 d'oxyde de thorium. Le sable à 10 p. 100 de monazite était livré en 1895 dans les ports de la Caroline du Nord à 8 cents (0 fr. 40) la livre (453 gr.) au lieu de 25 cents en 1887. On augmentait ce prix de 1 p. 100 pour chaque unité de monazite au-dessus de 70 p. 100 et on le diminuait dans les mêmes proportions pour une teneur moindre. Pour des livraisons inférieures à 5 tonnes, on majorait de 5 p. 100 tous ces prix. A Hambourg, la tonne de monazite à 70 p. 100 valait 1 169 francs. Dès l'année suivante, la concurrence des sables monazités du Brésil était telle que l'exportation tombait à 8 tonnes; mais il convient d'ajouter que la monazite était traitée aux Etats-Unis par la Welsbach Light C°, à Gloucester City (New-York), et que le produit renfermant 86 à 88 p. 100 de thorine était vendu sous le nom de concentrés de monazite, à raison de 3 900 francs le kilogramme brut ou 4 460 francs par kilogramme de thorine pure contenue, d'après M. Merle[1].

L'exploitation des sables monazités du Brésil est au contraire des plus simples. On le chargeait directement dans les bateaux où il servait de lest. Au début, il était payé sur place à raison de 50 à 75 francs la tonne, et, à Hambourg on le revendait de 475 à 600 fr. La teneur moyenne en thorine était de 5 p. 100. Le prix de vente

s'est élevé jusqu'à 750 francs. On a exporté 1 500 tonnes en 1901, 1 500 en 1902, 2 000 en 1903, 2 400 en 1904.

Autrefois les fabricants de manchons devaient acheter leur liqueur éclairante à la fabrique de Vienne et au début, en 1895, le kilogramme de thorium valait 2 250 francs. Trois ans après, le prix s'abaissait à 450 francs. Le prix est allé en diminuant encore : en 1903, il n'était plus que de cinquante francs. Depuis, le prix du nitrate de thorium s'est abaissé encore, mais pour des raisons différentes et non plus par suite de la découverte de nouveaux minerais et de procédés de traitement moins coûteux. Les producteurs allemands se sont syndiqués et leur convention a dû prendre fin en juillet 1907, d'après *La Nature*.

Actuellement, il existe en France une usine qui traite les sables brésiliens à Clichy et une autre qui retire la thorine des cendres de manchons. En Allemagne, Merck, de Haen, Schuchardt, Drossbach, etc., retirent la thorine des sables monazités. A Vienne, se trouve la première usine où le Dr Auer a fait ses recherches. Aux États-Unis, la Welsbach Light et Co traite dans son usine de Gloucester-City, près de New-York, les sables des Carolines et de l'Idaho et prépare du nitrate et aussi du précipité de thorium.

EMPLOI ET USAGES

(102). Emploi. — Le thorium est utilisé à l'état de nitrate de thorium et uniquement pour l'éclairage. Comme nous l'avons vu, ce n'est pas le mélange actuel que le Dr Auer indiqua dans ses brevets et il ne fut conduit

que peu à peu à adopter le mélange thorium-cérium. Par la combinaison de l'oxyde de thorium avec d'autres oxydes, le Dr Auer a obtenu au début des lumières de teintes différentes. A titre de renseignement, voici quelques-uns des premiers mélanges employés par lui :

Lumière blanc jaune.		Lumière jaune.	
Oxyde de thorium. .	30 p. 100	Oxyde de thorium. .	50 p. 100
— de zirconium.	30 —	— de lanthane. .	50 —
— d'yttrium . .	40 —		

Lumière orangée.		Lumière verdâtre.	
Oxyde de thorium . .	50 p. 100	Oxyde de thorium . .	
— de néodyme ou.	50 —	— d'erbium ou .	50 p. 100
— de praséodyme.	50 —	— terres erbiques	50 —

L'oxyde de thorium pouvait d'ailleurs être remplacé par celui de zirconium. Les mélanges de ce dernier oxyde avec l'oxyde de scandium ou d'ytterbium fournissent une lumière éclatante. Ce n'est que peu à peu que le rôle du cérium commence à apparaître ; mais d'après le Dr Auer, la propriété de l'oxyde de cérium se trouverait implicitement contenue dans le brevet principal. Nous sommes cependant loin de la formule actuellement employée pour liqueur lumineuse avec le mélange indiqué d'abord par le Dr Auer :

Oxyde de cérium.	30
— de lanthane	20
— d'yttrium	10
— de zirconium ou magnésium. . ou les deux ensemble	40

La formule actuelle est 99,22 d'oxyde de thorium pour 0,78 d'oxyde de cérium. C'est là le seul emploi du nitrate de thorium.

La liqueur lumineuse est absorbée par un manchon en fibres. Les fibres dont on se sert le plus sont le coton et la ramie. Les autres fibres animales ou végétales absorbent mal la liqueur lumineuse. On a réalisé aussi, comme nous le verrons, des manchons avec des fibres artificielles.

(103). Fabrication des manchons. —La fibre employée est tricotée à l'aide d'un métier à bas sous la forme d'un tube indéfini ayant 12, 10, ou 8 centimètres de tour, suivant qu'il doit servir à confectionner des manchons n° 1, n° 2 ou n° 3 (bec Bébé). Le fil et le point sont les mêmes pour ces trois genres de manchons.

Au début, les manchons étaient tissés. C'est la maison Julius Pintsch, de Berlin, qui eut l'idée de tricoter les tubes.

Le tissu, au sortir du métier, est lavé avec le plus grand soin, comme l'indique M. Truchot[1] :

1° A l'ammoniaque pour le dégraisser et rendre la fibre plus hydrophile ;

2° A l'eau tiède, pour chasser l'ammoniaque ;

3° A l'acide chlorhydrique au 1/15, pour éliminer la chaux, la baryte ;

4° A l'eau tiède, pour enlever l'acide ;

5° A l'eau distillée.

Le tissu est séché en évitant tout contact avec le fer ou des matières grasses. On le coupe ensuite par morceaux de 20, 18 et 12 centimètres de longueur. Pour pouvoir être suspendu aisément, ce tube doit être renforcé à son extrémité ; dans ce but, on fait un ourlet de 2 centimètres environ que l'on renforce encore par

une bande de tulle. Dans le commerce, on peut trouver des manchons tout ourlés au prix de 150 fr. le mille ; il suffit de les couper par le milieu.

Les manchons ainsi préparés sont trempés dans la liqueur lumineuse pendant un quart d'heure ou une demi-heure, suivant la grandeur ou le nombre des manchons. On se sert de vases en verre, en faïence ou en porcelaine très propre.

Les manchons sont ensuite débarrassés du liquide en excès par un essorage à la main ou en les faisant passer dans une sorte de laminoir formé de rouleaux de bois garnis d'ébonite, dont l'écartement peut être réglé. Il faut éviter de tordre les manchons ou d'y faire un pli pour ne pas produire de déchirure.

Après essorage, les manchons sont suspendus dans des étuves à 50° au moyen de crochets en verre. Le manchon bien sec est alors muni du fil d'amiante qui doit servir à le fixer sur le support en nickel. Les supports sont de trois sortes, la tige à crochet, la tige couronne et la tige Oberlé. Les uns exigent un, les autres deux fils d'amiante. Pour les deux premiers modes de suspension, on prend un simple fil d'amiante que l'on passe à travers l'ourlet froncé à l'aide d'un passe-lacet, de manière à former une anse. Cette anse sera placée à cheval sur le crochet ou dans le creux du support. Avec la tige couronne, il faut deux fils d'amiante pour fixer près de la tige et à l'extrémité de la boucle.

L'attache du manchon appelée la tête était autrefois la partie délicate ; aussi était-on obligé de la renforcer en la badigeonnant d'une solution de nitrates d'aluminium, ou de zirconium, ou de magnésie, appelée *fixine*. Ces nitrates décomposés par la chaleur fournissaient un

oxyde qui augmentait l'épaisseur du manchon. Ce procédé ne paraît plus être employé que pour les manchons munis de fils de platine fabriqués à Vienne.

C'était sous cet état et à la composition de la liqueur éclairante près, qu'étaient livrés en 1885 les manchons par la Société Auer. On craignait de les rendre trop fragiles en les incinérant. Pour éviter que le contact des solutions de nitrates à réaction acide n'altérât les fibres, on traitait les manchons par l'ammoniaque. Les oxydes hydratés qui prenaient naissance ne s'aggloméraient plus pendant la combustion du manchon.

Actuellement, on incinère les manchons et, pour permettre leur transport, on les trempe dans du collodion ou une dissolution de caoutchouc. L'incinération des manchons est certainement la partie la plus délicate de leur fabrication. On commence par mettre le manchon en forme en l'appliquant sur un mandrin de bois de taille convenable, de manière à effacer tous les plis. On adapte la tige en nickel dans le cas où le manchon doit être fixé à un support en couronne ou on le suspend par son anse à un support. Dans les deux cas, le manchon doit être bien vertical même quand le support est un peu oblique.

Le manchon placé ainsi est disposé au-dessus d'un bec Bunsen. A l'aide d'un autre brûleur Bunsen, on incinère le manchon en commençant à partir du haut. La combustion se propage rapidement vers le bas du manchon pendant qu'on chauffe toujours la tête. On obtient ainsi un squelette d'oxydes calcinés, mou, n'ayant pas la forme définitive. Alors commence la calcination des oxydes. On allume doucement le Bunsen intérieur, puis après deux ou trois minutes

on ouvre l'arrivée du gaz et l'entrée d'air en grand et on promène lentement le bec à l'intérieur du manchon. Celui-ci se gonfle, prend peu à peu la forme définitive, en même temps qu'il se contracte en hauteur. On place après quelques minutes le Bunsen intérieur à la base du manchon, tandis qu'on chauffe toujours la tête à l'aide du second brûleur. Les déformations qui peuvent se produire disparaissent sous l'action de la chaleur. Quand le manchon est complètement prêt, il a diminué des deux tiers de sa longueur. Industriellement, cette opération est faite par des femmes qui incinèrent quarante ou cinquante manchons à la fois sur des rampes de brûleurs Bunsen. Chaque ouvrière peut préparer 80 à 100 manchons par jour.

Pour protéger les manchons des chocs violents qui se produisent toujours dans le transport, on les trempe dans une dissolution de caoutchouc ou mieux dans du collodion riciné, on les garnit d'ouate à l'intérieur et on les place séparément dans de petites boîtes en carton où on les cale avec de petits fragments d'ouate. Le manchon mis en place est flambé avant de s'en servir, en l'allumant directement pour éviter toute chance de rupture. A ce moment, le manchon se présente sous l'aspect d'un tissu dont tous les fils ont conservé la forme des fibres initiales, mais qui sont constitués par des oxydes.

Les premiers manchons étaient peu flexibles, assez cassants. Un poids de trois grammes les brisait. On s'est alors préoccupé de les rendre moins fragiles. En même temps, on s'efforçait de tourner les brevets Auer et de réaliser un mode d'imprégnation du coton ou de la ramie différent de celui breveté par le savant chercheur.

Les uns n'ont fourni aucun résultat pratique et ont marqué un recul, tels ceux fondés sur l'emploi de manchons en fils d'amiante (Thomas), de carcasses en fils de platine ou de fibres organiques enduites de pâte à porcelaine (Rosenthal) ou encore d'une colonne de plateaux incombustibles imprégnés de sels de terres rares (Walmann). Les autres ont mis sur la voie d'un perfectionnement important, la fabrication des manchons élastiques en soie artificielle.

Au début, la fabrication de ces manchons était compliquée, coûteuse, parce qu'on ne savait pas comment fixer les terres rares sur les fibres artificielles. On avait alors recours à une méthode détournée : on préparait une solution de collodion et de liqueur lumineuse dans un mélange d'éther et d'alcool. Afin de permettre de couler le mélange en fils, on l'additionnait de camphre, de sucre ou d'huile de ricin, et on forçait la pâte ainsi préparée à travers des filières comme la soie Chardonnet. On dénitrait le collodion et on préparait une soie artificielle contenant des nitrates de terres rares. Les manchons ainsi obtenus revenaient très chers, mais restaient souples. Il résulte en effet des expériences de M. Hintz [1] que la chaux et la silice rendent les manchons cassants, et quel que soit le traitement imposé au coton, à la ramie, aux fibres naturelles en général, elles retiennent toujours une petite quantité de chaux et de silice.

L'emploi des fibres artificielles était une tentative heureuse ; la fabrication des becs renversés vint la compléter et amener une transformation nouvelle de l'éclairage par incandescence.

La préparation des becs renversés est identique à celle que nous avons décrite plus haut. Les mailles sont rap-

prochées à une extrémité pour former une poche et la partie opposée qui reste ouverte et sert à l'accrochage est renforcée et suspendue à un support en terre de pipe par des fils d'amiante. Le support est généralement triangulaire. Quand les manchons sont tissés avec du coton ou de la ramie, on les prépare comme les autres, on les incinère par l'intérieur, et on les collodionne.

M. Plaissetty et la Cerofirm Gesellschaft ont préparé des manchons extrêmement souples et très résistants, à l'aide de fibres artificielles. La soie artificielle dont se sert le premier inventeur se prépare de la même manière que la soie de Chardonnet; celle utilisée par la Cerofirm est de la cellulose artificielle, fabriquée à l'aide du réactif de Schweitzer. La soie ainsi obtenue est tissée, et le tissu trempé dans une solution *extrêmement concentrée* de nitrates de thorium et de cérium en proportions convenables (1 000 p. thorine, 7,8 de cérine). On pèse le tissu avant le trempage et on l'essore après trempage sur une centrifugeuse, jusqu'à ce que son poids et celui du liquide absorbé atteignent une valeur déterminée, toujours la même.

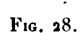


FIG. 28.

Les oxydes sont ensuite précipités par l'ammoniaque. On avait essayé de les précipiter par l'eau oxygénée, mais on s'est heurté à deux graves inconvénients : un peu de cérium était dissous et la thorine était précipitée en partie à l'état de peroxyde, qui, au moment de la calcination, se décomposait avec explosion. Les manchons sont alors simplement séchés et livrés sous cette forme;

ils sont mous et ne peuvent pas être abîmés dans le transport. Pour s'en servir, on les place sur le bec renversé, et on allume. La soie brûle, laissant un tissu d'oxydes qui, peu à peu, se rétracte et finit par arriver à sa forme définitive en épousant parfaitement la forme de la flamme. Après quelques heures de chauffage, le manchon est arrivé à sa forme définitive, et le rendement maximum est obtenu. Les manchons restent souples. Plus souples encore seraient ceux préparés au moyen de la Cerofirm par un procédé identique ; les manchons seraient capables de résister après calcination à 2 ou 3000 secousses à l'appareil Drehsmidt, alors que les manchons Auer ordinaires sont brisés après 90 ou 100 secousses.

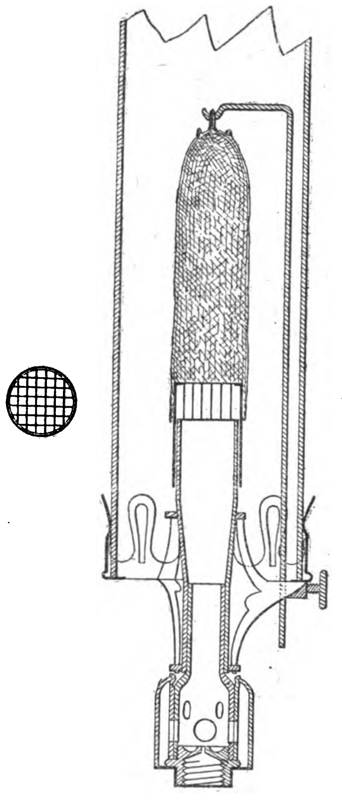


Fig. 29.

L'emploi des manchons exige une flamme obscure et chaude et les efforts des inventeurs se portèrent sur cet élément important. Pour obtenir une flamme

obscure, on a recours à deux procédés : l'un consiste à préparer un mélange d'air et de gaz aussi complet que possible et tel qu'au moment de sa combustion, chaque particule de gaz trouve la quantité d'air juste nécessaire ; l'autre est réalisé par une nappe de gaz assez mince pour produire une combustion totale. Ce dernier procédé n'a été utilisé que dans le bec de Mare. Tous les autres inventeurs se sont attachés à perfectionner le bec Bunsen et par suite à adopter la première solution.

Dès 1891, M. Chemin brevetait un bec Bunsen muni à sa base d'une série de cônes, que le gaz traversait, entraînant à chaque cône une certaine quantité d'air. Ce bec réalisait la superposition de plusieurs Bunsen et le rendement obtenu était déjà excellent. M. Bandsept a perfectionné (fig. 28) le brûleur de M. Chemin par l'emploi d'un assemblage de toiles métalliques placé dans la cheminée, et par l'élargissement de la tête du bec. Les toiles métalliques offrent l'avantage d'amener un brassage du mélange d'air et de gaz produit par les cônes d'aspiration C ; ces derniers sont disposés de manière à produire le maximum d'effet. Enfin l'élargissement de la tête du bec diminue la résistance à l'écoulement du gaz. Ce bec réalisait un progrès considérable sur les anciens brûleurs ; il fut adopté par la Cie Auer. M. Méker, tout récemment, a introduit un nouveau brûleur où se trouvent réunis tous les avantages des becs précédents et où le gaz brûle comme s'il était émis par une trentaine de becs élémentaires. Pour cela, on visse sur l'arrivée du gaz une cheminée percée à sa base de trous circulaires permettant l'admission de l'air. Sur la cheminée se place un cloisonnage en lamelles de maillechort, qui forme une trentaine de conduits verti-

caux où se mélangent intimement le gaz et l'air. La cheminée est plus large en cette partie. L'emploi d'un cloisonnage en lames de maillechort présente en outre l'avantage par sa conductibilité d'empêcher tout retour de flamme, et l'on n'est pas exposé à voir le bec *brûler en dedans* (fig. 29).

(104). Usages. — La thorine a encore servi à l'éclairage sous une autre forme.

Le Dr Auer a, en effet, modifié sa lampe à osmium en recouvrant le fil d'osmium d'un oxyde fortement réfractaire tel que l'oxyde de thorium. Cette modification est fondée sur la remarque suivante : un fil de platine nu fond avant d'atteindre la température du rouge blanc, quand il est traversé par un courant suffisamment intense. Il n'en est plus de même quand le fil est recouvert d'un oxyde qui rayonne une partie de l'énergie sous forme de lumière. L'oxyde de thorium est préférable à la chaux et à la magnésie, parce qu'il est moins fusible.

Le Dr Auer a breveté ce dispositif et le mode de préparation de la manière suivante :

Revendication I. — (*c*) Ame en osmium recouverte d'un enduit d'oxyde de thorium, ou

(*d*) d'une âme formée d'un alliage d'osmium avec les métaux de la famille du platine, tel que le platine lui-même, l'iridium, le ruthénium ou de ces métaux en alliages, l'âme étant recouverte d'un enduit d'oxyde de thorium.

Revendication III. — Les filaments décrits plus haut sont enduits à plusieurs reprises d'oxyde de thorium en couche mince, puis portés à l'incandescence après chaque imprégnation. L'opération est répétée jusqu'à ce que le filament soit recouvert d'une couche suffisamment dense d'oxyde de thorium.

Préparation des filaments. — Le fil de platine-osmium extrêmement fin est plongé dans une solution de nitrate de thorium, puis chauffé de manière à transformer le nitrate en oxyde qui reste adhérent au fil. La couche obtenue est extrêmement mince, il est par suite nécessaire de recommencer l'opération un très grand nombre de fois. Il faut aussi que le dépôt d'oxyde de thorium soit très régulier et très dense, et pour cela, les opérations doivent être répétées un grand nombre de fois. Quand le fil intérieur contient de l'osmium, il peut en résulter un dégagement d'acide osmique très dangereux pour la vue.

Un moyen plus rapide consiste à plonger alternativement le fil dans une solution diluée de nitrate de thorium, puis dans une atmosphère remplie de vapeurs ammoniacales; on arrive très rapidement à former un tube assez épais et très régulier. On le chauffe ensuite progressivement avant de le porter à l'incandescence; il est nécessaire de calciner très lentement pour chasser le nitrate d'ammoniaque.

Quand l'âme est en platine, on peut, à l'aide d'un courant très énergique, volatiliser entièrement le métal. Il reste alors un tube creux en oxyde de thorium qui peut être porté à une température plus élevée encore et produit une lumière intense. Avec un fil intérieur en osmium ou en alliage d'osmium, la volatilisation de l'âme n'est jamais réalisée.

Le prix de revient de ces filaments est considérable et leur fabrication n'est pas toujours sans danger.

CHIMIE ANALYTIQUE

(105). Recherche qualitative. — Au chalumeau, les sels de thorium ne présentent pas de réactions caractéristiques.

La recherche microchimique du thorium est très difficile. L'oxalate de thorium forme de longs bâtonnets et quelquefois des lamelles carrées, qui se redissolvent mal dans l'acide chlorhydrique. Le sulfate thalleux précipite des rhombes d'une solution de carbonate de thorium dans le carbonate d'ammoniaque avec de l'ammoniaque (fig. 30).

Fig. 30. (d'après l'*Encyclopédie chimique*).

La thorine est précipitée par les alcalis et le sulfure d'ammonium; elle ne se redissout pas dans un excès de réactif, différence avec l'alumine et la glucine. La présence de l'acide tartrique empêche complètement la précipitation. Le précipité formé par les carbonates alcalins se redissout, si le réactif est concentré (différence avec l'alumine). L'acide oxalique fournit un précipité très difficilement soluble dans l'acide nitrique, mais très soluble dans l'oxalate d'ammonium ou l'acétate d'ammonium additionné d'acide acétique (différence avec les autres terres rares).

Le sulfate de potassium produit un précipité insoluble dans l'excès de réactif (différence avec l'alumine et la glucine).

L'acide fluorhydrique forme un précipité gélatineux

qui devient pulvérulent et qui ne se dissout ni dans l'eau ni dans l'acide fluorhydrique.

(106). Séparation et dosage. — Le thorium est toujours dosé à l'état de thorine ThO^2 (facteur 0,936). Pour la séparer des autres terres, M. Dennis[1] a proposé de la précipiter par l'azoture de potassium. Les oxalates des terres sont calcinés et dissous par l'acide chlorhydrique. La liqueur chlorhydrique est neutralisée exactement par l'ammoniaque diluée. On ajoute ensuite une solution d'azoture de potassium et on fait bouillir pendant une minute. La thorine se précipite seule. Mais, comme l'ont montré MM. Wyrouboff et Verneuil, le précipité de thorine entraîne toujours du cérium.

Il est plus simple d'utiliser, comme l'ont indiqué MM. Wyrouboff et Verneuil, une réaction signalée depuis longtemps par Cleve. En ajoutant à du sulfate de thorium de l'eau oxygénée, ce savant a obtenu un précipité gélatineux Th^4O^7,SO^3 (Th = 116). MM. Wyrouboff et Verneuil ont montré que l'on pouvait obtenir le même précipité avec le nitrate bien exempt d'acide libre et en chauffant à 60°. Mais il n'est pas possible de calciner directement ce précipité, parce qu'il se décompose en projetant dans tous les sens de la thorine excessivement ténue ; on le réduit par le mélange $ClH + FNH^4$, puis on précipite par l'ammoniaque.

Minerais. — SABLES MONAZITÉS. — Pour l'essai des sables monazités, M. Drossbach a proposé de chauffer le sable porphyrisé dans un creuset de platine avec trois fois son poids de carbonate de sodium. La solution alcaline est traitée après filtration par l'acide chlorhydrique, évaporée à sec et maintenue à 125 pour insolubiliser

la silice. Le résidu sec est repris par l'acide sulfurique et les sulfates anhydres sont dissous dans l'eau glacée. On ajoute à cette solution de l'acide oxalique; les oxalates précipités sont filtrés, lavés, séchés et calcinés. On obtient la teneur des sables en monazite, en multipliant le poids des oxydes calcinés par 1,42, parce que la monazite contient de 69 à 70 p. 100 de terres rares.

Comme contrôle, on précipite par l'ammoniaque la solution sulfurique et oxalique qui renferme les oxydes étrangers. En ajoutant les deux poids, on trouve un peu plus de 100 à cause de l'oxydation du cérium pendant la calcination.

Pour doser la thorine dans le mélange des oxydes provenant des oxalates calcinés, M. Drossbach les pétrit avec du noir de fumée et une substance agglomérante (farine ou colophane). On façonne des boulettes que l'on sèche à aussi haute température que possible, puis on les calcine dans un courant de chlore. Le tétrachlorure de thorium distille avec une très faible quantité des autres chlorures. Le chlorure de thorium est dissous dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique et précipité par la méthode de M. Lecoq de Boisbaudran, en faisant bouillir la liqueur en présence d'oxyde de cuivre. Le précipité obtenu est filtré, lavé, puis redissous par l'acide chlorhydrique. Le cuivre est enlevé par H^2S et le thorium précipité par l'acide oxalique.

M. Glaser[1] a indiqué une méthode beaucoup plus longue, mais qui permet de réaliser l'analyse complète des sables. L'attaque du minerai porphyrisé est faite par l'acide sulfurique concentré et chaud. Le produit de l'attaque froid est dissous par petites portions dans

l'eau glacée, le résidu inattaqué est séparé par filtration et mis à part.

La solution est traitée à chaud d'abord par H^2S, puis on continue à laisser passer le courant à mesure que la solution se refroidit. On filtre les sulfures que l'on traite à part par les procédés connus.

La liqueur filtrée est débarrassée de H^2S par ébullition et neutralisée par l'ammoniaque. Il convient de laisser la liqueur légèrement acide; on y ajoute une solution d'oxalate d'ammoniaque. Le thorium avec les terres cériques se trouve précipité; en solution, restent les oxydes de fer, d'aluminium, de magnésie, d'yttrium, de zirconium et de calcium, les terres yttriques et l'acide phosphorique. Ces oxydes et l'acide phosphorique sont, s'il y a lieu, séparés et dosés par les méthodes ordinaires.

Les oxalates de thorium et les oxydes cériques sont calcinés, dissous dans l'acide nitrique. La solution neutralisée est traitée par de l'eau oxygénée bien pure, la thorine se précipite presque pure avec des traces des autres terres, et dans la liqueur, il reste une trace de thorine. On répète l'opération sur les deux fractions séparées, comme nous l'indiquons plus loin.

La liqueur précédente est traitée à l'ébullition par l'hyposulfite de sodium; l'alumine et la zircone sont précipitées. Le fer, le manganèse, les terres yttriques et la chaux restent en solution. On précipite le fer, le manganèse et la glucine par le sulfhydrate d'ammonium et on les sépare ensuite par les méthodes connues. L'yttria est précipitée à l'ébullition par l'ammoniaque et la chaux est dosée après oxydation de la liqueur et élimination du phosphore par la liqueur molybdique.

Le résidu non attaqué par l'acide sulfurique contient de la silice, du fer titané, des colombates et des tantalates. On les fond avec le bisulfate de potassium et on sépare les éléments par les procédés connus.

Produits d'art. — NITRATE DE THORIUM. — Le sel pur est blanc; il ne doit fournir qu'une lumière violacée très pâle. Calciné, il doit fournir un résidu de 47,80 p. 100 du poids primitif. Le résidu doit être blanc. La solution de nitrate ne doit pas se colorer par H^2S, ni par Am^2S, quand on a ajouté au préalable des carbonates alcalins.

LIQUEUR LUMINEUSE. — CENDRES DE MANCHONS. — Le mélange ne renferme que quelques centièmes de terre cérique. On prend un demi-gramme seulement de matière à cause du volume du peroxyde de thorium, et on l'attaque par l'acide nitrique. La solution est traitée comme l'ont indiqué MM. Wyrouboff et Verneuil[2] :

On précipite la solution nitrique par un excès d'eau oxygénée bien pure. Le peroxyde précipité ne renferme qu'une trace des autres terres, dans la liqueur filtrée se trouve parfois un peu de thorine. On traite la liqueur par l'ammoniaque et on redissout les deux précipités par l'acide nitrique; la thorine obtenue est alors pure. On ne peut pas calciner le peroxyde tel quel, parce qu'il se décompose avec violence en projetant une poudre excessivement ténue. On le réduit par le mélange $ClH+FNH^4$, puis on précipite la liqueur par l'ammoniaque et on peut calciner sans laver, après un simple séchage, le précipité jeté sur un filtre.

CERIUM

DÉCOUVERTE. — DIFFUSION. — MÉTAL

(107). Découverte. — Dans la mine de cuivre de Bastnaes ou Saint Gorans Koppargrufva, près de Riddarhyttan en Westmanland (Suède), on découvrit, en 1750, un minéral opaque, de couleur chair avec des nuances différentes d'intensité. Il était compact, médiocrement dur; sa cassure n'avait aucune forme déterminée; mais sa densité était fort grande. Enchâssé d'abord dans l'asbeste, il fut trouvé ensuite avec le quartz et le mica à 20 mètres de profondeur.

Cronstedt en détermina la densité et la trouva égale à 4,988; il rangea ce minéral décrit pour la première fois sous le nom de schwerstein ou tungsten. Il l'appela, comme la scheelite : ferrum calciforme, terra quadam incognita intime mixtum.

Au moment où il découvrit le tungstène, Scheele choisit d'abord pour ses recherches, parmi les tungsten de Cronstedt, celui de Bispberg et isola un paratungstate qu'il prit pour de l'acide tungstique. Il analysa ensuite le tungsten de Bastnaes et, n'y trouvant pas de tungstène, il l'appela tungstène faux. Les frères d'Elhuyar, pour compléter l'ensemble de leurs recherches sur le

tungstène, analysèrent à leur tour l'autre terre pesante décrite par Cronstedt et n'y trouvèrent pas non plus de tungstène. Bergmann publia leur analyse en 1784. Elle confirmait ses prévisions et le minerai fut considéré comme une combinaison de chaux, de fer et de silice.

Vingt ans plus tard, en 1804, Klaproth reprit l'étude de ce minéral et il y découvrit une substance inconnue, qu'il regarda comme un corps intermédiaire entre les terres et les métaux et qu'il nomma *terre ochroïte* en raison de sa couleur jaune brunâtre. Vauquelin attribua la coloration jaune à du fer.

Dans le même temps, Hisinger et Berzélius analysèrent le même minéral, sans connaître les recherches de Klaproth et, alors qu'ils y recherchaient l'yttria, ils trouvèrent une substance nouvelle qu'ils reconnurent être un oxyde métallique, et qu'ils appelèrent *cérium* en l'honneur de la planète *Cérès* découverte par Piazzi. Ces savants ne purent pas isoler le métal.

Klaproth, ayant eu connaissance des travaux de Hisinger et Berzélius, revint sur son idée première et considéra aussi la nouvelle substance comme un oxyde métallique; mais il crut devoir modifier le nom donné par les savants suédois. Hisinger et Berzélius, disait-il, ont appelé la nouvelle substance métallique cérium, d'après cela, le fossile devrait être appelé cérit; mais comme on a voulu lui donner un nom d'après la nouvelle planète Cérès et que les mot cérium et cérit pourraient être confondus avec le mot cera (cire), il vaut mieux appeler le métal *cererium* et le fossile *cererite*. Le nom de cérium est resté à l'élément dont l'oxyde avait été isolé par Hisinger et Berzélius. En 1839, Mosander montrait que l'oxyde de cérium contenait du lanthan e et, c

1842, il en séparait le didyme dédoublé ensuite par M. Auer en néodidyme et en praséodidyme.

(108). Diffusion. — La présence du cérium fut indiquée ensuite dans un grand nombre de minéraux rares, où il est presque toujours accompagné de lanthane et des deux didymes. On retrouve le cérium dans la scheelite de Meymac, dans le marbre de Carrare, dans le calcaire çoquillier d'Avellina. Tout dernièrement, M. Strohecker a montré que l'argile employée dans la briqueterie de Hamstadt près de Seeligenstad, non loin de Francfort, renfermait jusqu'à 10 p. 100 de terres cériques. Enfin, retrouvé dans les cendres d'un grand nombre de plantes, le cérium a été signalé jusque dans l'urine humaine. La plupart des roches anciennes de Suède, de Norvège et de Finlande en renferment. Le cérium est donc très répandu.

(109). Métal. — Hisinger et Berzélius essayèrent, mais en vain, de réduire l'oxyde de cérium par le charbon. Gahn, par un procédé semblable, prépara une masse noire, fragile, charbonneuse, qui, frottée sur des corps durs, prit un éclat métallique. Vauquelin paraît avoir été plus heureux, en chauffant au feu de forge dans un creuset de charbon un mélange de tartrate de cérium, de noir de fumée et d'une petite quantité d'huile. Il réussit à retrouver un globule métallique constitué par un alliage de fer et de cérium; et de ces essais, on conclut à la volatili sation du cérium.

Clarke[1] paraît avoir obtenu du cérium à l'aide du chalumeau oxhydrique. Dans sa lettre, qui semble complètement oubliée, il s'exprime ainsi :

Oxyde silicifère du cérium. — Promptement réduit à

l'état métallique. Un grain de métal obtenu par la fusion présenta une cristallisation sur sa surface en se refroidissant. Il se couvrit de cristaux en aiguilles et brillants comme ceux du *sulfure d'antimoine*. Ayant été ensuite limé, il présenta une surface métallique brillante qui ressemblait, en éclat et en couleur, à celle du fer arsénical. Ce métal conserve ainsi sa forme métallique sans éprouver d'altération de l'action de l'air atmosphérique.

Mosander, en 1826, essaya de réduire le chlorure anhydre par le sodium. Par le même procédé, Wœhler prépara un cérium impur en 1867. Hillebrand et Norton arrivèrent à un résultat plus heureux, en électrolysant le chlorure dans des conditions spéciales.

La véritable préparation du cérium pur a été réalisée par MM. Muthmann, Hofer et Weiss[1] en 1901. Les électrodes sont en charbon de cornues et elles sont placées à angle droit. Dans ce but, le fond du creuset à électrolyse est muni d'une tubulure par où pénètre la cathode. Elle doit être plus longue et plus mince que l'anode, afin d'augmenter la densité du courant et d'élever la température pour maintenir le métal en fusion. Le creuset est en cuivre à double paroi; à l'intérieur circule un courant d'eau froide. Il se dépose alors une couche de chlorure, qui protège ainsi le cuivre contre l'action du métal ou du chlorure fondu. En 1904, M. Muthmann et Beck[1] opérèrent avec un courant de 120 ampères sous 15 volts et obtinrent 750 grammes de métal en partant du chlorure anhydre.

(110). Propriétés physiques. — Le cérium possède l'éclat du fer; assez stable à l'air, il se colore un peu en jaune. Sa dureté est voisine de celle de l'étain

et de l'argent. Il est forgeable et ductile; ou peut le laminer et l'étirer en fils.

Sa densité est avant fusion 6,628, après fusion 6,728, après forgeage 7,0424. Il fond à 623°. La chaleur spécifique est égale à 0,04479. Il est paramagnétique et sa susceptibilité est $H = 12.10^{-6}$. Le métal se conserve sans altération, sous une couche de benzine; à l'air ou dans l'eau froide, il s'altère lentement avec un dégagement d'hydrogène.

Dans l'air sec, il brûle avec plus d'éclat que le magnésium, quand il est sous forme de fils. Dans l'oxygène il s'enflamme à 150°-180°. Frotté avec une épingle ou une brosse métallique, il projette de vives étincelles.

(111). Propriétés chimiques. — Au point de vue chimique comme au point de vue physique, le cérium se rapproche des métaux alcalinoterreux.

Il fournit un hydrure entrevu par MM. Winckler et Matignon et préparé à l'état pur par MM. Muthmann et Krafft. A 250-270°, le métal se combine à l'hydrogène avec un dégagement de lumière et de chaleur. La composition de l'hydrure n'a pas été exactement déterminée. Il se dissocie dans le vide, comme l'avait montré M. Matignon. Le cérium fournit un chlorure anhydre très soluble dans l'eau et dans l'alcool. Ce chlorure se combine très facilement aux autres chlorures pour former des sels doubles.

Avec l'oxygène, le cérium fournit plusieurs oxydes; les deux plus importants sont CeO, l'oxyde céreux, et Ce^3O^4 l'oxyde cérosocérique. Le peroxyde CeO^2 s'obtient par l'action de l'eau oxygénée sur ces oxydes.

Les sels céreux sont blancs. Les nitrates et chlorures

sont très solubles. Le sulfate est moins soluble à chaud qu'à froid, parce qu'il se forme des hydrates moins riches en eau. Le sulfate anhydre se dissout très facilement dans l'eau glacée et de cette solution, l'alcool précipite le sulfate à douze molécules d'eau. Les sulfates doubles de potasse et de soude sont très peu solubles. Les oxalates et phosphates sont presque insolubles.

Les sels cérosocériques sont colorés en jaune ou en rouge. Ils sônt réduits par l'addition d'acide chlorhydrique ou d'eau oxygénée. Le nitrate est rouge grenat en solution concentrée et chaude. Sous l'action de la chaleur ou par addition d'alcali, il se transforme en nitrate d'oxydes condensés dits basiques, intégralement précipités par les sulfates. L'acide oxalique précipite aussi le cérium des sels cérosocériques.

Avec le soufre, on obtient un sulfure en chauffant le métal dans des vapeurs de soufre ou en fondant l'oxyde avec un sulfure alcalin, ou encore en faisant passer au rouge naissant de l'hydrogène sulfuré sur le sulfate anhydre.

Le métal chauffé se combine à l'azote assez lentement au rouge, avec explosion, à plus haute température. Le corps bronzé obtenu est décomposé par l'eau avec dégagement d'ammoniaque.

Le carbure préparé par M. Moissan dégage sous l'action de l'eau un mélange d'acétylène, d'hydrogène et de méthane.

Alliages. — Rodominsky, en fondant du chlorure de cérium avec du zinc et du sodium, aurait obtenu un alliage à 30 p. 100 de cérium.

Le cérium s'allie à l'aluminium, avec un énorme dégagement de chaleur pour fournir $CeAl^4$.D=4.193.

La combinaison avec le magnésium se produit, au contraire, avec absorption de chaleur. Les alliages obtenus sont cassants, blanc d'argent et brûlent en donnant une lumière éblouissante.

L'union avec le zinc est si énergique qu'elle produit une véritable explosion. L'alliage qui renferme une partie de cérium pour deux de zinc est bleuâtre et s'altère très vite au contact de l'oxygène de l'air.

Les amalgames de cérium sont liquides pour une teneur inférieure à 30 p. 100, mous de 3 à 8 p. 100 e- solides au-delà.

Poids atomique. — Les dernières déterminations et les plus précises sont dues à MM. Wyrouboff et Verneuil, qui ont dosé l'eau dans le sulfate à 8 molécules d'eau. Ils ont obtenu un nombre qui correspond à 139 si on considère l'oxyde de cérium comme sesquioxyde. La Commission internationale a adopté 140.25.

MINÉRAUX. — GISEMENTS. — MINES

(112). Minéraux. — Un grand nombre de minéraux renferment du cérium. Nous ne citerons que ceux dont la teneur est supérieure à 10 p. 100 : les uns sont des fluorures, des fluocarbonates, les autres des tantalates ou des silicates complexes.

Fluocérite. — Fluorures des terres cériques. P.S : = 4. 7, 80 p. 100 de terres cériques. — Brodbö. Finbö. Dalarne (Norvège).

Bastnäsite (Hamarthite, Tysonite). — Fluocarbonates de cérium et de lanthane. — P.S. = 4.93. — 60 à 90 p. 100 de terres cériques. — Bastnaes (Suède), Pikes-Peak Cheyenne-Mountains (Colorado).

Steenstrupine. Tantalocolombates de terres cériques et de thorium. — P.S. = 3.19 à 3.30. — 27 à 35 p. 100 de terres cériques. — Kangerdluarsuk. Julianchaab. Tutopdler-Agkofia (Suède).

Cérite (Ochroïte, Mélanocérite). — Silicates de terres cériques. — P.S. = 4.9 à 5. — D. = 5,5. — De 40 à 70 p. 100 de terres cériques. — Bastnaes (Suède).

Orthite (Cérine, Allanite, Wasite, Bucklandite, Muromontite, Bodenite, Bagrationite). — Silicates de terres rares, riches surtout en terres cériques. — P.S. = 3,3 à 4.0. — D. — 5 à 6. — 20 p. 100 de terres cériques. — Riddarhyttan (Suède) Finbö, Ytterby, Kararfvet, Hittero, Körbshärshagen, Kragerö (Norvège).

Tritomite. — Silicates de terres cériques renfermant du bore, du thorium, des terres yttriques et de la zircone. — P.S. = 4.18. — 45 p. 100 environ de terres cériques. — Brevig, Bardevik (Suède).

Tscheffkinite. — Silicates de thorine et de terres cériques. P.S. = 4.3 à 4.5. — De 23 à 45 p. 100 de terres cériques. — Monts Ilmen, Miask (Russie). Coromandel, Virginie (Amérique).

(113). Traitement des sables monazités. — Aucun de ces minéraux n'est traité industriellement pour la préparation du cérium. Celui-ci existe dans la monazite et dans les sables monazités en quantités telles, que la plus grande partie de l'oxyde extrait reste inutilisé.

Les sables monazités enrichis, comme nous l'avons vu à propos du thorium, renferment au moins 50 p. 100 de monazite, ce qui correspond à un minimum de 18 p. 100 de cérium. On obtient donc quinze

fois plus de cérium que de thorium dans le traitement des sables monazités.

Du résidu d'où on a retiré la presque totalité du thorium, on peut extraire le cérium en le transformant en un composé d'oxydes cérosocériques condensés. Dans le vieux procédé de Debray, complètement abandonné, les nitrates des terres rares étaient fondus avec dix fois leur poids de salpêtre; on obtenait une poudre brune insoluble renfermant le cérium qui se trouvait à l'état de nitrate cérosocérique.

Dans la méthode au chlore de Mosander, on traite les oxydes fraîchement précipités par un courant de chlore. Les oxydes se dissolvent à l'exception du cérium, qui, au fur et à mesure de sa transformation en oxyde cérosocérique sous l'action du chlore, se précipite à l'état d'oxyde condensé.

La méthode de Popp est analogue. On neutralise la solution des chlorures, on la dilue fortement et on y ajoute une solution d'acétate et d'hypochlorite de soude. Au fur et à mesure que de l'acide est mis en liberté, on le neutralise. Le Dr Auer, par la méthode *des oxydes*, arrive au même résultat. Il traite au bain-marie les oxydes provenant de la calcination des oxalates par leur poids d'eau et leur poids d'acide nitrique concentré. L'acide nitrique ne peut pas dissoudre entièrement les oxydes et il se forme dans ces conditions, comme l'ont montré MM. Wyrouboff et Verneuil [1], un métaoxyde cérosocérique et un métaoxyde mixte. Une autre méthode de M. Auer est fondée sur la très faible solubilité du nitrate cérosocérique dans l'acide nitrique. MM. Meyer et Koss [1] ont proposé de précipiter les nitrates des terres cériques avec un excès d'acétate de magnésium et d'eau oxygé-

née. Ce procédé fournit la totalité du cérium mélangé à quelques centièmes des autres terres. MM. Witt et Theel ajoutent du persulfate d'ammoniaque; à la solution neutre et bouillante des nitrates; ils neutralisent l'acide mis en liberté en ajoutant de temps en temps du carbonate de calcium. Tous ces procédés ne permettent d'avoir que du cérium impur et se rattachent au procédé de MM. Wyrouboff et Verneuil, qui seul est fondé sur une conception théorique, que nous indiquerons sommairement dans la chimie analytique du cérium. Signalons seulement ici le procédé qui permet d'obtenir la totalité du cérium retenant un peu des autres terres, mais à un état de pureté supérieur à celui que l'on réalise par la méthode de MM. Meyer et Koss. Voici le mode opératoire indiqué par MM. Wyrouboff et Verneuil[2] :

Les oxydes dissous dans l'acide nitrique, les nitrates évaporés à sirop, repris par l'eau, amenés à l'ébullition, sont traités d'abord par le sulfate d'ammoniaque et, *après dépôt et séparation du sulfate de métaoxyde*, additionnés d'acétate de soude et de persulfate d'ammoniaque, jusqu'à ce que la liqueur surnageante donne par l'eau oxygénée et l'ammoniaque un précipité blanc bleu. On a ainsi deux fractions : la première, composée de la grande partie du cérium pur, et d'un peu de cérium impur; la seconde, de la presque totalité des autres terres à l'état pur. Ce procédé de séparation du mélange primitif en deux portions, l'une impure, l'autre pure, ne s'applique qu'au cas où l'on veut avoir le plus rapidement possible toutes les terres de la cérite et de l'yttria exemptes de cérium. Il est à tous égards supérieur au procédé préconisé par MM. Meyer et Koss, parce qu'il est plus rapide, que les impuretés du cérium sont bien moindres, puisqu'elles n'en accompagnent qu'une faible fraction, qu'enfin ce cérium impur peut être facilement purifié en répétant une seconde fois la même réaction.

Il est à peu près impossible d'indiquer la valeur des sels de cérium qui sont un des sous-produits encombrants de la préparation du thorium, et les fabriques de sels de thorium seraient heureuses de trouver un écoulement au stock de plus en plus considérable de terres rares qui s'accumulent.

EMPLOIS ET USAGES

(114). Emploi. — Le principal emploi du cérium est son addition au nitrate de thorium pour constituer la liqueur dite éclairante; mais ce n'est que peu à peu, comme nous l'avons vu (§ 71), que M. Auer est arrivé à trouver la composition qui a permis de réaliser la superbe lumière que nous possédons aujourd'hui.

M. Hintz[1] a publié le résultat des recherches qu'il a effectuées sur des mélanges de thorium et de cérium en proportions diverses. Il a opéré sur des oxydes aussi purs que possible. (Voir tableau, page 339.)

Les recherches de M. Hintz ont porté également sur l'influence produite par les autres oxydes. Jusqu'à 20 p. 100, l'addition des oxydes de néodyme, de lanthane ou d'yttria ne modifie pas le pouvoir éclairant. A cette teneur, la zircone diminue le pouvoir éclairant. Pour des teneurs supérieures, tous ces oxydes diminuent le pouvoir éclairant.

L'addition d'yttria est plus désavantageuse, car la résistance des manchons est amoindrie; mais l'influence la plus néfaste est due à la chaux qui, pour une teneur même très faible, 0,5 p. 100, rend les manchons cas-

sants, par suite du rétrécissement qu'elle produit dans le sens de la longueur surtout.

COMPOSITION DES MANCHONS	POUVOIR ÉCLAIRANT bougies Hefner.	CONSOMMATION DE GAZ EN LITRES	
		par heure totale.	par unité Hefner.
Oxyde de thorium pur. .	2.6	130	50.0
Oxyde de cérium pur . .	2.0	125	61.0
Oxydes { thorium . 99.9 / cérium. . 0.1 }	17.0	115	6.7
Oxydes { thorium . 99.8 / cérium. . 0.2 }	41.0	129	3.1
Oxydes { thorium . 90.5 / cérium. . 0.5 }	62.0	133	2.1
Oxydes { thorium . 99.0 / cérium. . 1.0 }	71.0	101	1.4
Oxydes { thorium . 98.0 / cérium. . 2.0 }	61.0	101	1.7
Oxydes { thorium . 97.0 / cérium. . 3.0 }	50.0	101	1.7
Oxydes { thorium . 95.0 / cérium. . 5.0 }	40.0	101	2.4
Oxydes { thorium . 90.0 / cérium. . 10.0 }	11.0	101	3.5
Oxydes { thorium . 80.0 / cérium. . 20.0 }	8.4	101	12.0
Oxydes { thorium . 60.0 / cérium. . 40.0 }	3.3	101	31.0

D'autres essais exécutés en même temps par M. Hintz mettent en évidence l'altération du mélange. Parmi les résultats qu'il a publiés, en voici trois qui sont fort intéressants :

MÉLANGE	AU DÉBUT	400 HEURES	800 HEURES
Oxydes { thorium. 99.9 cérium . 0.1	17 unités Hefner avec 115 litres à l'heure	0.3 unités Hefner 114 litres.	7.5 114 litres.
Oxydes { thorium. 99.5 cérium . 0.5	40 — 115 —	27 — 116 —	22 — 113 —
Oxydes { thorium. 99 0 cérium . 1.0	54 — 115 —	38 — 116 —	32 — 114 —

Il est regrettable que ces recherches n'aient pas été accompagnées par l'analyse des manchons chauffés pendant une aussi longue période. On aurait pu voir si la diminution de l'éclat était due à une volatilisation du cérium ou à une transformation lente du composé, en particulier à une cristallisation.

Mais l'observation journalière montre que les manchons s'altèrent au bout d'une quinzaine de jours. Au début, la coloration est légèrement jaune, puis elle devient franchement verte; ensuite la lumière émise diminue peu à peu. Le manchon est usé.

(115). Usages. — Comme le cérium existe en plus grande quantité que le thorium dans les monazites où il forme une portion considérable, on a essayé d'utiliser la grande quantité de cérium obtenue dans le traitement des sables monazités, l'éclairage par incandescence n'en prenant qu'une très faible part. M. O. N. Witt[1] s'est le premier posé la question. Il a essayé l'emploi du cérium comme matière colorante en verrerie. En introduisant 1 à 3 p. 100 de bioxyde dans une masse de verre, il a obtenu un verre très résistant au feu et d'une belle couleur jaune. Le bioxyde de cérium n'a pas

fourni de résultats intéressants en céramique. Il en est de même des oxydes de praséodyme et de néodyme. M. Drossbach[3] a montré que le néodyme et l'erbium permettaient d'obtenir la décoloration du verre comme le sélénium. En ajoutant l'un ou l'autre de ces oxydes à une masse de verre, la teinte verdâtre disparaît peu à peu et, à un moment donné, on obtient la décoloration complète. Enfin, M. Zgismondy a préparé des verres dans lesquels le calcium était remplacé par le didyme ou le cérium et il a étudié leur pouvoir diathermane; mais ces essais n'ont pas reçu d'application industrielle.

On a essayé d'utiliser aussi le cérium comme colorant dans l'industrie des tissus. C'est ainsi que M. Kœchlin a montré que la toile mordancée au cérium se colore en rose assez foncé, puis à la longue en cuivre sous l'action du bromogallol sulfité.

La Société industrielle de Mulhouse avait même institué un prix en 1898 pour le meilleur mode d'emploi des oxydes de terres rares dans la coloration des tissus. Quelques essais ont été tentés; des brevets ont même été pris, mais aucun résultat vraiment pratique n'a été obtenu. La coloration jaune fournie par le cérium est laide et sans résistance. Comme mordants, les sels de cérium et des autres oxydes rares ont présenté peu d'intérêt, tant à cause de leur prix que de la nécessité d'opérer en liqueurs très acides.

La facilité avec laquelle le cérium passe d'un degré d'oxydation à un autre a permis de croire qu'il pourrait servir comme le plomb à la construction d'accumulateurs. Dans ses brevets (D. R. P. 142144 et 149677), le Dr Auer a revendiqué l'emploi d'un accumulateur constitué par du zinc amalgamé, sulfate de zinc,

sulfate cérosocérique, charbon et rempli avec des sulfates de zinc et de cérium comme liquide régénérable. L'expérience a montré que cet accumulateur ne pouvait pas remplacer les accumulateurs connus.

Comme substance de contact dans la fabrication de l'anhydride sulfurique, le cérium seul ou mélangé aux autres oxydes des terres rares a fourni de meilleurs résultats. MM. Hölbling et Ditz s'en sont servis utilement. Dans ce même ordre d'idées, MM. Ditz et Margosches ont réussi à oxyder l'acide chlorhydrique et à transformer en chlore à 350° — 480°, 75 à 80 p. 100 de l'acide chlorhydrique employé.

En 1893, MM. Auguste et Louis Lumière[2] ont montré que la réduction rapide des sels cériques en sels céreux pouvait servir de base à l'établissement de procédés photographiques intéressants. Le sulfate et le nitrate cériques ont fourni les meilleurs résultats. Des feuilles de papier gélatiné imprégnées des solutions aqueuses de ces sels prennent une couleur jaune intense ; on les sèche à l'abri de la lumière ; elles sont prêtes à servir. Quand on les met sous un cliché positif, les rayons lumineux réduisent peu à peu le sel cérique et on peut suivre aisément la décoloration, de manière à arrêter en temps opportun.

Pour développer et fixer l'image, les savants ingénieurs lyonnais se servent de corps aromatiques qui forment des matières colorantes insolubles.

Nous avons reconnu, en nous plaçant au point de vue de leur utilisation photographique et en étudiant comparativement l'action des sels ferriques, cobaltiques, manganiques et cériques, sur un grand nombre de corps de la série aromatique, que ces derniers sont susceptibles de fournir des

réactions colorées, beaucoup plus nombreuses que les autres. Parmi les réactions caractéristiques, nous pouvons coter les suivantes :

En solution acide, les épreuves sont grises avec le phénol, vertes avec les sels d'aniline, bleues avec la naphtylamine α ; brunes avec l'acide amidobenzoïque ; rouges avec l'acide parasulfanilique ; vertes avec les sels d'ortholindine, etc. Si l'on traite par l'ammoniaque, la coloration change : elle devient, par exemple, violette avec l'aniline ; rouge avec la naphtylamine, etc.

Les papiers photographiques aux sels cériques présentent une sensibilité plus grande que les préparations aux sels ferriques ou manganiques.

Au Congrès de Chimie appliquée de Berlin, en 1900, MM. Lumière ont confirmé leurs premières recherches.

En chimie analytique, on a cherché à utiliser les propriétés oxydantes des sels cériques. Enfin, des préparations pharmaceutiques à base de sels cériques ont été essayées ; mais quels corps n'a-t-on pas proposés, prônés et délaissés en thérapeutique !

CHIMIE ANALYTIQUE

(116). Recherche qualitative. — Au chalumeau, le cérium en flamme oxydante fournit avec le borax et le sel de phosphore, une perle rouge-jaune dont la couleur disparaît par refroidissement.

Les alcalis précipitent un oxyde blanc devenant violacé, puis jaune à l'air. L'acide oxalique et une solution saturée de sulfate de potassium produisent un précipité très peu soluble.

Pour la recherche microchimique, on peut se servir

d'acide oxalique qui amène la formation de sphérolites et de petites croix, ou de sulfate de sodium qui réagit nettement, mais lentement. Il convient de chauffer pour accélérer la précipitation. Le meilleur moyen de reconnaître la présence du cérium dans un mélange d'oxydes rares est de traiter par l'acide sulfurique. Dès les premiers instants, on aperçoit, s'il y a du cérium, une coloration jaune. Si l'oxyde de cérium est parfaitement pur, il est blanc après une forte calcination.

Fig. 31 (d'après *l'Encyclopédie chimique*).

(117). Séparation et dosage. — Au point de vue quantitatif, le cérium est toujours dosé à l'état d'oxyde cérosocérique Ce^3O^4 [1]. MM. Wyrouboff et Verneuil ont indiqué dans quelles conditions s'effectue la précipitation totale du cérium. Il faut que cet oxyde ne soit pas *condensé*, c'est-à-dire ne soit pas formé par le groupement de plusieurs molécules de l'oxyde normal avec

$$Ce^2(OH)^1O^4Ce(OH)^2$$

élimination d'eau; car il a une grande tendance à former des oxydes mixtes : métaoxyde $(Ce^3O^4.MO)^8\ 22H^2O$ ou paraoxyde $Ce^{30}M^{10}O^{41}(OH)^{14}(OH)^4$ qui s'opposent à la séparation intégrale du cérium. Pour éviter la condensation, il faut opérer en présence d'un grand excès d'acide, afin de réaliser des combinaisons saturées, normales. On peut employer deux méthodes. L'une, comme nous l'avons vu, permet d'avoir du premier coup la *totalité*

1. En admettant, conformément à toutes les analogies chimiques, que le cérium est bivalent CeO^2 dans l'hypothèse de Ce trivalent, hypothèse due à la nécessité de trouver une place dans la classification de Mendeleef.

du cérium, mais avec un peu des autres terres. L'autre consiste à attaquer les oxalates calcinés des terres d'où on a retiré tout le thorium et toutes les terres yttriques par de l'acide nitrique concentré. (Si les oxalates contiennent plus de 50 p. 100 de cérium, il est nécessaire, pour les dissoudre, d'ajouter de l'eau oxygénée.) La solution nitrique décantée est évaporée à sirop au bain-marie, puis versée dans l'eau bouillante. On ajoute alors du sulfate d'ammoniaque. Tout le cérium qui se trouve à l'état d'oxyde cérosocérique est précipité. Reste le cérium à l'état céreux. La liqueur étant devenue très acide, on y ajoute un grand excès d'acétate de soude et on fait bouillir en ajoutant peu à peu du persulfate d'ammoniaque. Tout le cérium s'oxyde et précipite. Cette portion retient encore d'autres oxydes ; on la reprend par l'acide nitrique, on la concentre au bain-marie et on la verse dans l'eau bouillante ; la précipitation est alors complète.

M. Job[1] a indiqué une méthode de dosage volumétrique du cérium qui permet de titrer en quelques instants le cérium existant dans les oxalates bruts provenant de l'attaque des sables monazités. Ce procédé consiste à faire réagir l'eau oxygénée sur un sel cérique jusqu'à décoloration. La solution nitrique des terres rares est oxydée à l'aide d'acide nitrique et de bioxyde de plomb, de manière à transformer tout le nitrate céreux en nitrate cérosocérique ; on titre ensuite à l'eau oxygénée la liqueur filtrée et étendue. Ce procédé très rapide est excellent.

OSMIUM

DÉCOUVERTE. — MÉTAL

(118). Découverte. — La mine de platine attaquée par l'eau régale laisse un résidu noir brillant, formé de petites écailles que l'on prit au début pour du graphite. En 1803, parut un mémoire de Descotils[2], ingénieur au Corps des Mines et élève de Vauquelin, qui signalait l'existence d'un nouveau métal. Ce fut Smithson Tennant qui le nomma *iridium*, dans un mémoire paru peu après celui de Descotils, à la suite de recherches indépendantes.

Fourcroy et Vauquelin[1], qui poursuivaient le même genre d'études, publièrent trois mémoires sur le même sujet.

Il y a déjà quelques mois que nous avons obtenu les principaux résultats de ce travail ; mais sachant que le citoyen Descotils s'occupait du même objet et qu'il y soupçonnait la présence d'un nouveau métal, nous n'avons pas voulu en entretenir l'Institut avant lui, afin de ne pas le priver de la gloire qu'il a droit d'attendre de son travail.

Nous tenons à citer ces paroles de haute probité scientifique. Dans ces mémoires, les deux savants indi-

quèrent comme appartenant au métal de Descotils certaines propriétés de l'osmium :

En lessivant la matière chaque fois qu'elle avait été traitée par la potasse, nous aperçûmes qu'il s'en exhalait une vapeur invisible, mais qui avait une action très forte sur les yeux et sur le gosier ; elle y imprimait une âcreté et un resserrement insupportable, qui avait quelque analogie avec ce qu'on éprouve de la part du raifort ou de l'acide muriatique oxygéné.

Ce fut à Tennant[1] que revint l'honneur de découvrir l'osmium et de le séparer de l'iridium décrit l'année précédente par lui. Fourcroy et Vauquelin confirmèrent les recherches de Tennant et proposèrent d'appeler le nouveau métal qu'ils avaient entrevu *ptène* (πτενος volatil, ailé), Le nom d'osmium a heureusement prévalu. Tennant l'avait nommé ainsi à cause de son odeur (οσμη).

(119). Métal. — Berzélius[5] n'avait réussi à obtenir l'osmium que sous la forme d'une masse spongieuse à demi métallique exhalant une odeur très forte d'acide osmique, par suite d'une oxydation déjà très sensible à la température ordinaire. La densité était de 7. Plus tard, en réduisant les vapeurs d'acide osmique par l'hydrogène, Berzélius prépara un métal plus dense (P.S. = 10).

Sainte-Claire Deville et Debray[1] les premiers ont obtenu l'osmium pur. Ils traitaient l'osmiure d'iridium très divisé par 5 fois 1/2 son poids de BaO^2 pesé exactement, afin de pouvoir éliminer ensuite la baryte à l'aide d'une quantité bien déterminée d'acide sulfurique. Le mélange intime était chauffé à 980° dans un

creuset en terre, puis la masse noire brisée était introduite dans une cornue en verre bouchée à l'émeri. On y versait de l'eau, puis de l'eau régale chlorhydrique (8 p. ClH — 1 p. NO^3H). Après agitation, on distillait en refroidissant avec le plus grand soin pour ne pas perdre de vapeurs osmiques. On reconnaissait que l'opération était terminée dès que l'odeur d'acide osmique n'était plus perceptible. Le liquide additionné d'acide sulfurique est distillé à nouveau et les vapeurs sont recueillies dans l'ammoniaque étendue. La liqueur ammoniacale, traitée par l'hydrogène sulfuré, laisse déposer le sulfure d'osmium que l'on sèche à basse température, sinon il prend feu et la matière disparaît complètement à l'état d'acide osmique et d'anhydride sulfureux.

Le sulfure est introduit ensuite dans un creuset en charbon de cornues bien lisse à l'intérieur et muni d'un couvercle qui le recouvre à frottement. On enferme tout l'ensemble dans un creuset en terre réfractaire et, entre les deux creusets, on verse du sable. On ferme le grand creuset avec un bon couvercle et on chauffe pendant quatre ou cinq heures à la température de fusion du nickel. Sous l'action de la chaleur, le sulfure d'osmium se réduit et laisse un métal brillant.

Propriétés physiques. — L'osmium ainsi préparé est d'une couleur bleue plus claire que celle du zinc. Il est très cassant.

Chauffé à la température de fusion du rhodium, dans un creuset de chaux vive bien clos et soumis à l'action du chalumeau oxhydrique, l'osmium ne fond pas. Il s'agglomère cependant et sa densité augmente ; elle

devient supérieure à celle du platine et égale à 22.4. A cette température, l'osmium chauffé en vase clos est fixe. Il n'en est plus de même si on porte le métal à la température de fusion du ruthénium :

Au moment où le chalumeau produit son maximum d'effet, des quantités considérables d'osmium disparaissent avec une grande rapidité pour venir se déposer à l'état de *suie* sur un corps immédiatement voisin qu'on interpose près de la flamme. L'osmium peut bien brûler, il brûle en effet, mais il est un moment où, pour l'opérateur, il devient évident qu'il se volatilise. C'est une expérience d'un grand intérêt que nous conseillons de répéter, mais en prenant des précautions extrêmes : l'un de nous, qui l'a faite deux fois, a été pendant près de vingt-quatre heures presque aveugle parce que le courant d'air qui devait le protéger contre les vapeurs abondantes d'acide osmique, ayant changé de direction, l'a fait rebrousser sur lui d'une manière imprévue. On ressent alors dans les yeux la douleur que produit un coup vigoureusement asséné. L'osmium réduit à la surface de la conjonctive ne disparaît pas de suite et contribue, avec l'inflammation, à rendre la vue trouble. Nous concluons de ces expériences qu'à la température où l'iridium est en pleine fusion, où le platine lui-même se vaporise, l'osmium devient volatil. Mais même alors l'œil exercé qui suit attentivement le phénomène ne peut saisir, dans les morceaux d'osmium qui disparaissent rapidement, la moindre trace de fusion. Il faudrait chauffer l'osmium *dans le vide* et au moyen d'un *arc voltaïque puissant* pour résoudre cette question définitivement.

Des belles expériences de Sainte-Claire Deville et Debray, il résulte que l'osmium est le plus infusible de tous les métaux de la mine de platine.

Il est sans odeur et peut être chauffé à l'air jusqu'à la température de fusion du zinc sans qu'il se forme de vapeurs d'acide osmique. A une température plus élevée, il s'oxyde lentement.

De nouvelles recherches exécutées par Joly et Vèzes [1] ont montré qu'à une température plus élevée encore, celle de l'arc électrique, l'osmium fondait. Sa densité devenait alors égale à 22,48. Joly et Vèzes se sont servis du four électrique de MM. Ducretet et Lejeune, qui se prêtait très bien à des opérations en vase clos dans une atmosphère d'acide carbonique. Tout dernièrement, M. Moissan [8] a confirmé les travaux de Deville et Debray, en distillant l'osmium avec un courant de 750 ampères sous 120 volts. A la température d'ébullition, l'osmium dissout le carbone.

En résumé, l'osmium est le plus réfractaire des métaux après le tungstène; il est le plus dense.

(121). Propriétés chimiques. — Au point de vue chimique, l'osmium se rapproche des métalloïdes. Dans l'oxygène, le métal et les trois oxydes OsO (protoxyde) Os^2O^3 (sesquioxyde) OsO^2 (bioxyde) se transforment tous sous l'action d'un excès d'oxygène en acide osmique ou perosmique OsO^4, très reconnaissable à son odeur désagréable, rappelant celle de l'iode. Cet acide bout à 100° et ses vapeurs sont très dangereuses pour les yeux et pour les voies respiratoires. Les osmiates sont peu stables, très facilement réductibles. Tous les métaux, sauf les métaux précieux, réduisent les osmiates. Par l'ébullition, il se dégage de l'acide osmique ; la décomposition est complète en présence des acides et on peut recueillir l'acide osmique par distillation.

Le soufre se combine à l'osmium chaud et le sulfure obtenu se décompose à plus haute température. On obtient des sulfures d'osmium par voie humide en fai-

sant passer de l'hydrogène sulfuré dans un osmiate ou un chlorosmiate alcalin ; en solution neutre, on a OsS^2, en solution acide OsS^4, qui doit être desséché avec la plus grande précaution.

Le chlore attaque l'osmium en donnant des chlorures $OsCl^2$ sublimé vert, $OsCl^4$ sublimé rouge foncé. En présence d'un chlorure alcalin, il se forme un chlorosmiate.

Alliages. — L'osmium ne forme aucun alliage à proportions définies. Les osmiures d'iridium n'ont pas une composition fixe. Dans l'étain, l'osmium se dissout et cristallise par refroidissement lent ; le zinc dissout aussi l'osmium, mais si lent que soit le refroidissement, on n'obtient qu'un métal amorphe. Si, au lieu de dissoudre le zinc par de l'acide chlorhydrique, on le chasse par distillation à 1 300°, on obtient de l'osmium pur très dur, qui raye facilement le verre. Avec le mercure, il forme certainement un amalgame, car le mercure, au contact des vapeurs d'acide osmique, mouille le verre, et les récipients sont étamés avec une remarquable facilité. L'osmium semble s'unir au fer pour former un alliage capable de prendre la trempe. Traité par les acides, l'alliage laisse de l'osmium qui ne paraît être que dissous. Avec l'or, l'osmium très divisé fournit un alliage attaquable par l'eau régale.

Poids atomique. — Les premières déterminations de Berzélius et de Fremy avaient conduit à adopter un nombre trop élevé. Seubert, par l'analyse des chlorosmiates de potassium et d'ammonium, réduits dans l'hydrogène et débarrassés par la chaleur du chlo-

rure alcalin, a obtenu la valeur 191 aujourd'hui adoptée par la Commission internationale.

MINÉRAUX. — GISEMENTS. — MINES

(122). Minéraux. — Il n'existe pas, à proprement parler, de minerais d'osmium; comme nous le verrons, celui-ci se trouve à l'état d'osmiure d'iridium dans la plupart des minerais de platine.

On peut cependant citer la *laurite* qui se rencontre à Bornéo et dans l'Orégon, où Wœhler [5] a signalé la présence de l'osmium. Ce minéral est un sulfure de ruthénium renfermant 3 p. 100 environ d'osmium: il porte les facettes de l'octaèdre régulier.

L'osmiure d'iridium, toujours mélangé mécaniquement de fer titané et de fer chromé, se retrouve dans tous les minerais de platine sous les différents aspects décrits par Berzélius : plaques brillantes très rarement munies de facettes cristallines, petites pépites couvertes d'aspérités que l'eau régale semble avoir creusées, lamelles graphitoïdes très petites qui restent sur le tamis, comme nous l'avons vu pour la molybdénite.

Les minerais de Californie et ceux de Choco (Nouvelle-Grenade), appelés vulgairement minerais de Colombie, ont le même aspect que ceux d'Australie; mais alors que les premiers renferment de l'osmiure d'iridium en quantité assez faible, 8 p. 100 au plus, les derniers en contiennent généralement 25 p. 100. Ceux de l'Orégon sont plus riches encore : l'un d'eux, analysé par Sainte-Claire Deville, lui a fourni 35 p. 100 d'osmiure d'iridium. Enfin, il est à noter qu'un échantillon de mine-

rai de Californie, analysé par ce savant, était de l'osmiure d'iridium presque pur, alors que les minerais actuels présentent une tout autre proportion.

La composition des osmiures d'iridium est très variable ; celle des lamelles larges et brillantes correspondrait à la formule (analyses 13 et 9) :

(OS.Ru) (IrRh)

Au contraire, celle des osmiures en grains ou pépites à

Os3 (Ir.Rh) (analyses 8 et 10)

	COLOMBIE		CALIFORNIE	AUSTRALIE	BORNÉO	RUSSIE				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Iridium .	70.40	57.80	53.50	58.13	58.27	77.20	43.28	64.50	43.94	70.30
Rhodium .	12.30	0.63	2.60	3.04	2.64	0.50	5.73	7.50	1.65	4.72
Platine .	0.1	»	»	»	0.15	1.10	0.62	2.80	0.14	0.41
Ruthénium.	0.00	6.37	0.50	5.22	»	0.20	8.49	»	4.68	»
Osmium. .	17.20	35.10	43.40	33.46	38.94	21.00	40.11	22.90	48.85	23.01
Cuivre .	»	0.06	»	0.15	»	traces	0.78	0.90	0.11	00.21
Fer. . .	»	0.10	»	»	»	»	0.99	1.40	0.63	1.29

(123). Traitement. — Les minerais de platine, débarrassés de l'or par le mercure, sont traités par l'eau régale forte. Mais il y a une autre méthode, imaginée par Deville et Debray, qui n'a jamais été appliquée à cause des pertes éprouvées. Cette méthode consiste à fondre la mine de platine avec de la galène. Quand on prend du plomb seul, ce métal, qui dissout si facilement les métaux de la mine de platine, n'attaque que très lentement les grains de minerai ferrugineux. La

galène est décomposée par le fer et il se forme du plomb qui s'allie aux métaux de la mine de platine. La fusion peut s'opérer dans un petit four à réverbère, dont la sole en marne ou en briques doit être hémisphérique comme la sole d'un fourneau à coupelle. Pendant la fusion, on agite avec un ringard en fonte qui met du plomb en liberté, jusqu'à ce qu'on ne sente plus que des grains d'osmiure. On ajoute ensuite de la litharge jusqu'à ce que toute odeur d'acide sulfureux ait disparu. A ce moment, il ne reste plus de soufre. On décante la couche supérieure et à la partie inférieure se trouve l'osmiure d'iridium. Après plusieurs traitements nalogues, on obtient une masse très riche en osmiure d'iridium. On enlève le plomb par coupellation et il reste de l'osmiure d'iridium plus pur que celui obtenu par l'attaque à l'eau régale.

Ces osmiures d'iridium ne peuvent pas tous être transformés en acide osmique par grillage, comme l'avaient cru Berzélius et Fremy ; mais ils le sont lorsqu'on les a fondus avec du zinc. Quand on enlève le zinc avec de l'acide chlorhydrique, on obtient une poudre très fine, formée d'osmium et d'un alliage de zinc et d'iridium, qu'il convient de chauffer en vase clos à 400° avant de la mettre dans l'appareil à grillage, parce que son oxydation serait trop vive. C'est un véritable osmium pyrophorique. Les osmiures d'iridium qui se transforment complètement en acide osmique par grillage sont ceux qui se présentent sous la forme de lamelles brillantes, semblables au graphite.

Dans la pratique, on fond avec du zinc les résidus de la mine de platine laissés par l'eau régale forte. On volatilise le zinc en vase clos en chauffant à haute tempéra-

ture, puis on grille. L'osmium distille à l'état d'acide osmique, que l'on recueille sous forme de sulfure de la manière indiquée plus haut.

Cours. — En réalité, l'osmium reste dans les résidus de traitement des minerais de platine et jusqu'ici, n'ayant trouvé que peu d'emplois, il était laissé de côté comme le thorium. On peut estimer la production mondiale du minerai de platine à 5 000 kilog. dont la teneur moyenne en osmiure d'iridium est de 2,5 p. 100. La teneur en osmium de cet osmiure est très variable, comme on peut le voir d'après les analyses précédentes.

Mais en admettant que la production annuelle soit de 60 kilog. d'osmium, on obtient un chiffre peu éloigné de la réalité. Cette quantité très faible est cependant plus que suffisante pour les besoins de l'industrie.

Malgré la hausse continue du platine, la valeur de l'osmium et de la plupart des autres métaux de la famille du platine, l'iridium excepté, n'a pas beaucoup varié. L'osmium métallique vaut de 9 à 12 francs le gramme.

EMPLOI ET USAGES

(124). Emploi. — La propriété de l'osmium d'être très réfractaire devait attirer sur lui l'attention et, au moment où la lampe de M. Nernst paraissait, le Dr Auer mettait sur le marché la lampe à l'osmium. L'emploi de filaments en métaux réfractaires n'était pas nouveau.

Dès 1878, Edison avait breveté (Br. nº 5306. 1878)

l'emploi d'un filament de platine ou de platine-iridium, susceptible de fondre à une température très élevée, protégé *thermiquement* par une couche d'un oxyde métallique, tel que la chaux, la magnésie, les oxydes de cérium ou de zirconium qui peuvent résister à une température beaucoup plus élevée. L'année suivante, il revendiqua (Br. n° 2402-1879) l'emploi dans le vide de ce filament enrobé dans des oxydes réfractaires.

Après lui, on voit apparaître un très grand nombre de brevets ayant trait à l'utilisation de filaments de charbon imprégnés de sels des métaux de la famille du platine.

Mais le Dr Auer, le premier, a proposé l'emploi de l'osmium qui ne se volatilise pas dans le vide, ni dans une atmosphère de gaz réducteur ou inerte. Dans son brevet, il spécifie la préparation de filaments à incandescence, composés de :

a) osmium ;

b) osmium contenant une certaine proportion d'autres métaux de la famille du platine, tels que le platine lui-même, l'iridium, le ruthénium.

Préparation des filaments. — Dans le même brevet, le Dr Auer indique quelques modes de préparation des filaments à l'osmium. Dans sa revendication, il s'exprime ainsi :

a) L'osmium ou les composés d'osmium décrits plus haut sont déposés à l'état métallique sur un fil métallique très fin, servant d'âme, par réduction d'un composé volatil d'osmium, tel que le tétroxyde, sous l'action de gaz réducteurs, et cette âme métallique est ultérieurement volatilisée par incandescence.

b) L'osmium ou les composés d'osmium sont étendus à plusieurs reprises, en couches minces, sur le fil métallique servant d'âme, en employant une substance adhésive convenable, et l'âme métallique est ensuite volatilisée par incandescence.

c) L'osmium ou les composés d'osmium sont déposés électrolytiquement sur une âme métallique, et cette âme est ensuite volatilisée par incandescence.

d) L'osmium ou les composés d'osmium à l'état de pâte sont étendus à plusieurs reprises, en couches minces, sur une fibre animale ou végétale, en employant au besoin une substance adhésive, et transformés en osmium ou composés d'osmium métalliques par incandescence.

e) L'osmium ou les composés d'osmium sont mélangés, à l'état d'émulsion, avec du collodion que l'on dénitre ensuite et que l'on détruit par incandescence.

Le premier mode de préparation est réalisé de la manière suivante : le fil de platine qui doit être recouvert d'osmium est porté à l'incandescence dans une atmosphère remplie de gaz d'éclairage ou de vapeurs d'hydrocarbures ; on y injecte de temps en temps des vapeurs d'acide osmique, qui se réduit au contact du fil incandescent sous l'action des hydrocarbures. Le dépôt s'effectue très lentement, car l'osmium doit se déposer par couches superposées uniformes. Quand le dépôt est suffisamment épais et homogène, on porte le fil à une plus haute température, de manière à volatiliser le platine. On obtient ainsi un tube d'osmium.

Dans la seconde manière, on trempe le fil de platine dans des solutions d'acide osmique ou dans les combinaisons ammoniacales de l'osmium solubles, qui se décomposent par la chaleur sans explosion.

La décomposition électrolytique des solutions acides d'osmiates permet de déposer de l'osmium très pur. C'est

là un fait bien connu, tous les métaux, sauf les métaux précieux, produisant un dépôt d'osmium quand on les plonge dans la solution aqueuse d'acide osmique; il est alors possible de recouvrir le fil de platine d'abord cuivré d'une couche d'osmium.

L'emploi de fibres végétales ou animales comme support de l'osmium, revendiqué par le Dr Auer, est plus aisé. Les fibres sont trempées dans une bouillie de sucre et d'acide osmique ou de sulfure d'osmium. Le fil séché est replié sur lui-même, à l'aide d'un courant électrique. Porté progressivement à l'incandescence dans une ampoule remplie de gaz d'éclairage, il se transforme d'abord en un fil de charbon recouvert d'osmium; peu à peu on élève la température, en injectant de la vapeur d'eau renfermant de l'acide osmique. L'osmium se dépose à l'état métallique sur le filament.

On peut encore malaxer ensemble du sulfure d'osmium ou du tétroxyde avec du collodion. La pâte est passée à travers des filières et la nitrocellulose dénitrée par du sulfure d'ammonium. Le filament séché est traité comme précédemment.

En réalité, ces divers procédés, après avoir été tous essayés, ont été successivement abandonnés, soit à cause de la lenteur des opérations, soit à cause des dangers présentés par la manipulation des composés pouvant produire des vapeurs d'acide osmique. Dans le cas où on essayait de volatiliser le fil de platine qui servait de support à l'osmium, il se formait un alliage de platine et d'osmium, renfermant 4 p. 100 de platine qui commence à fondre à la température de volatilisation du platine. Le Dr Auer a été forcé de prendre des fils de platine plus gros, cinq fois environ. Or, les fils de platine de

cette grosseur ne sont pas réguliers ; en outre, le fil d'osmium avait plus d'un dixième de millimètre ; il était par suite impossible de réaliser des lampes fonctionnant avec moins d'un ampère. Le dépôt d'osmium même par voie électrolytique était très lent. Les fibres végétales trempées dans une solution d'osmium permettaient d'obtenir plus vite un filament, mais la préparation était encore trop longue.

Le procédé suivant paraît être le seul employé. Au lieu d'oxyde ou de sulfure d'osmium, on prend de l'osmium en poudre que l'on mélange avec un liquide sirupeux. Le mélange rendu intime est passé à travers une filière en diamant noir ou en saphir. Le filament, auquel on donne la forme d'un fer à cheval, est reçu sur un carton, que l'on débarrasse de toute charge électrique en le faisant passer au dessus des gaz chauds d'un brûleur à gaz. L'électricité du carton amenait, paraît-il, une déformation du filament.

Les filaments sont ensuite séchés et calcinés à haute température et à l'abri de l'air pour détruire la matière organique qui sert de liant. Cela fait, il faut transformer le filament. Dans ce but, on le soumet à un courant électrique dont l'intensité est augmentée peu à peu jusqu'à obtenir le blanc éblouissant. On maintient ces filaments encore bruts et imprégnés de charbon dans une atmosphère réductrice, dans laquelle on injecte de la vapeur d'eau. L'osmium est complètement ramené à l'état métallique et le charbon est brûlé. Au bout d'un certain temps, le filament est formé d'osmium pur exempt de carbone. Sa densité est devenue plus grande ; mais la surface est encore poreuse et irrégulière.

Le filament est relié aux conducteurs sur platine par

une soudure obtenue à l'aide de l'arc électrique. On a dû abandonner les anciens modes de connexion : serrage du filament dans de petites pinces en platine, soudure avec de l'osmium divisé que l'on portait au rouge à l'aide du courant. Dans le premier cas, les contacts n'étaient pas suffisamment établis et, dans le second, des gaz restaient toujours dans la soudure.

Lampes. — La lumière fournie par la lampe à l'osmium est semblable à celle du carbone. Au début, les lampes ne fonctionnaient que sous 27 ou 37 volts. Actuellement, on en a fait pour 44, 55, 79 et même 110 volts, en diminuant le diamètre du fil et en l'enroulant en forme d'hélice très serrée. Leur durée *utile* est de 2 000 heures environ. Elles coûtent 3 francs et sont reprises pour 0 fr. 75.

La dépense est de 1.5 watt par bougie et, comme la température atteinte n'est pas très élevée, la durée est très grande. Il y a lieu, en outre, de tenir compte de ce fait que le filament n'est pas encore terminé quand la lampe est mise en service. La surface est rugueuse, la section irrégulière. A l'usage, le filament devient plus poli.

Quoique les fils soient très fins (parfois 3/100 de millimètre), la lampe résiste bien au choc. Le seul danger de rupture tient à ce que l'osmium devient mou à très haute température. Il peut se produire alors un affaissement du fil.

En dehors de cet usage, l'osmium a été employé à l'état d'acide osmique en micrographie. Les naturalistes se servent de ces composés pour conserver aux tissus leur forme et les durcir au point de permettre d'effectuer des coupes.

CHIMIE ANALYTIQUE

(125). Recherche qualitative. — Au chalumeau ou dans une flamme oxydante, les composés d'osmium produisent des vapeurs d'acide osmique d'une odeur très désagréable. L'osmium communique un éclat extraordinaire à la flamme quand on le place dans la partie oxydante. Les combinaisons d'osmium se transforment toutes en métal quand on les chauffe au rouge dans un courant d'hydrogène. Chauffées en flamme oxydante, elles laissent dégager des vapeurs d'acide osmique.

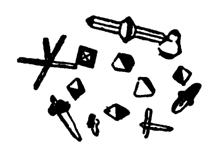


Fig. 32 (d'après l'*Encyclopédie chimique*).

L'acide osmique est un oxydant qui transforme l'alcool en aldéhyde, précipite l'iode de l'iodure de potassium, décolore la solution d'indigo et oxyde le nitrite de potassium, en laissant déposer des cristaux rouges grenat d'osmite de potassium. Le sulfate ferreux produit un précipité d'oxyde noir dans la solution d'acide osmique. L'hydrogène sulfuré la colore en brun noir et, par addition d'un acide, il se forme un précipité brun noir de sulfure d'osmium, insoluble dans les alcalis et les sulfures alcalins.

La recherche microchimique de l'osmium est fondée sur la formation de l'osmite de potassium ou du chloroosmiate de cœsium. Le premier forme des octaèdres orthorhombiques violets, qui se précipitent lentement des solutions d'acide osmique additionnées de nitrate de potassium, de potasse et d'alcool (fig. 32). Le second, semblable au chloroplatinate, se produit en ajoutant

aux solutions chlorhydriques d'acide osmique du chlorure de cœsium ou d'ammonium. En y ajoutant du ferrocyanure de potassium, on produit une coloration rouge violet intense.

(126). Séparation et dosage. — MINERAIS. — A cause de la grande valeur du minerai, il importe de pouvoir déterminer sa teneur en or, en sable et en osmiure d'iridium. La meilleur méthode d'analyse est celle indiquée par Sainte-Claire-Deville et Debray, qui ont modifié sur certains points la méthode de Wœhler.

L'or est enlevé par le mercure bouillant, que l'on maintient au contact du minerai pendant plusieurs heures. Le minerai est lavé encore avec du mercure et le mercure rassemblé est distillé. Le résidu chauffé au rouge donne la teneur minimum en or. Par une attaque avec de l'eau régale faible, on obtient au contraire le maximum. Ce dernier mode de détermination est moins exact. La prise d'essai est de 10 grammes. Il faut distiller avec soin le mercure.

La teneur en sable du minerai se détermine en fondant 2 grammes de minerai bien échantillonné dans un petit creuset en terre semblable à ceux qui servent à calciner les cornets d'or à la Monnaie, dont on a garni les parois avec du borax fondu. On met 7 à 10 grammes d'argent pur et grenaillé par-dessus le minerai et, sur le tout, dix grammes de borax fondu avec quelques petits fragments de charbon de bois. On chauffe jusqu'à fusion de l'argent et on maintient la température un peu au-dessus, jusqu'à ce que le borax soit bien liquide et dissolve les matières vitreuses qui accompagnent le platine. Après refroidissement, on détache le culot d'argent, on

le débarrasse du borax en ajoutant un peu d'acide fluorhydrique. On sèche et on chauffe au rouge faible. La différence de poids entre le culot métallique et la somme minerai plus argent correspond au sable.

La teneur en osmiure d'iridium s'obtient en traitant le culot d'argent par l'acide nitrique, puis en attaquant par l'eau régale le minerai qui est resté intact. On peut encore traiter à 70°, 2 grammes de minerai par l'eau régale jusqu'à dissolution complète du platine. Dans les deux cas, le résidu qui reste est de l'osmiure d'iridium. L'osmiure d'iridium (2 gr.) est ensuite fondu avec du bioxyde de barium (6 gr.) et du nitrate de barium. Après deux heures de fusion, la masse est reprise par l'eau régale faible, après avoir été introduite dans une cornue bien fermée, et on distille ensuite. Les vapeurs d'acide osmique sont reçues dans l'ammoniaque et la liqueur est traitée comme nous l'avons vu. Le sulfure d'osmium est pesé avec les précautions ordinaires[1].

On peut encore fondre le résidu inattaquable par l'eau régale avec du chlorure de potassium et chauffer le produit de la fusion dans un tube de porcelaine traversé par un courant de chlore. Les vapeurs d'acide osmique sont recueillies dans l'ammoniaque.

Enfin, quand on veut doser l'osmium par différence, on fond le minerai avec le plomb et la litharge, comme nous l'avons vu. On traite le culot par l'acide nitrique, l'eau régale. Puis on le sèche, on le pèse et on le fond avec quatre fois son poids de zinc. On distille le zinc et on grille l'osmiure et, par différence, on obtient la teneur en osmium.

1. En dosant l'iridium on peut trouver, dans la partie liquide restée dans la cornue, des grains d'osmiure qui n'ont pas été attaqués. On déduit leur poids.

COLOMBIUM

DÉCOUVERTE. — DIFFUSION. — MÉTAL

(127). Découverte. — Hatchett[1], en 1801, était occupé à ranger quelques minéraux dans le British Muséum, quand une substance fort pesante, de couleur foncée, attira son attention. En l'analysant, il trouva qu'elle était formée par la combinaison du fer et du manganèse avec un acide différant de tous les acides connus. Après de nombreux essais, il se décida, sur l'avis de ses confrères, à l'appeler *colombium*, en l'honneur de Christophe Colomb, parce que le minerai provenait du Massachusets.

L'année suivante, Ekeberg[2] découvrit un acide dont les propriétés étaient analogues, l'acide tantalique. Pour dissiper l'incertitude qui accompagnait la découverte de deux corps fort voisins, Wollaston[2] étudia les deux minerais sur lesquels avaient travaillé Hatchett et Ekeberg et il conclut à l'identité du colombium et du tantale, tout en signalant une différence de densité entre leurs minerais.

Désormais le tantale et le colombium étaient considérés comme identiques et désignés sous le nom seul de tantale, malgré la priorité d'Hatchett.

Gustave Rose, en étudiant les divers tantalites, constata lui aussi des différences dans leur densité, et son frère Henri[1] entreprit une série de recherches qui le conduisirent à admettre l'existence de trois corps : tantale, niobium et pélopium. L'existence du pélopium fut de courte durée, ainsi que celle de trois autres métaux, le dianium, de Kobell, l'ilménium, d'Hermann[1], et l'euxénium, de Nordenskiold.

Les travaux de Marignac[3] contribuèrent surtout à établir l'individualité du tantale et du niobium et aussi l'identité du niobium et du colombium.

M. Lawrence Smith[1] a déjà protesté contre la désignation du colombium sous le nom de niobium et, à notre tour[5], nous avons montré quelles raisons devaient conduire à préférer le terme de colombium à celui de niobium.

Dans ce petit livre, nous reprendrons la dénomination de colombium donnée par Hatchett, en nous conformant au sentiment de justice qui a guidé les Américains.

(128). Diffusion. — Le colombium nettement caractérisé a été trouvé dans un grand nombre de minéraux, tous fort rares. Dans les uns, il existe en grandes quantités; dans les autres, il est à l'état de traces. Même lorsqu'il se trouve en grandes quantités, il est accompagné de tantale, de titane ou de silice, parfois de tungstène. A côté de ces minéraux, s'en trouvent d'autres où le colombium ne se rencontre qu'accidentellement. En 1848, Scheerer[1] le signale dans la pechblende; en 1861, Sainte-Claire Deville[2] en trouve des traces dans la cryolithe. Le capitaine Caron[4], en 1865, montre que les minerais d'étain provenant de

Montebras, commune de Sommains, dans le département de la Creuse, renferment des acides colombique et tantalique (2 à 3 p. 100 en moyenne et parfois 5 p. 100). En 1867, Phipson[1] retire du wolfram d'Auvergne des cristaux de colombite et il rappelle que Gustave Rose avait montré l'isomorphisme du colombite et du wolfram. La présence du colombium est signalée par Stelzner dans les granits, en 1873. Depuis, elle l'a été également dans de nombreux minerais de wolfram et d'étain, dans les produits de désagrégation des roches primitives et notamment dans les sables monazités. Mais, malgré tout, le colombium est un élément rare.

(129). Métal. — Si, après avoir mêlé avec du charbon l'oxyde de colombium, on l'expose dans un creuset de charbon à une violente chaleur, on obtient pour résultat le colombium métallique. Sa couleur est le gris foncé et, quand sa surface a été récemment enlevée, son éclat est à peu près celui du fer. Le docteur Wollaston trouva que la pesanteur spécifique de ces particules agglomérées était de 5,61. Ces grains métalliques rayent le verre et se laissent aisément réduire en poudre. Les acides nitrique, muriatique et l'eau régale ne lui font éprouver aucun changement, même quand leur action est favorisée par une digestion de plusieurs jours. On est parvenu à allier ce métal avec le fer et le tungstène.

Il semble donc, à en juger par cet extrait du dictionnaire de Ure, que, dès le début, Wollaston[2] a obtenu le métal plus ou moins carburé et que des alliages aient pu être préparés. D'après Marignac, Rose en réduisant le fluoxycolombate de potassium par le sodium n'a pas obtenu le métal, mais un oxyde inférieur, qui se présente sous la forme d'une poudre noire, fort altérable, de densité égale à 5,297. En opérant sur le

fluocolombate dans des creusets de fer, Marignac[8] a préparé une poudre noire, renfermant de 0.9 à 1.05 p. 100 d'hydrogène, dont la composition répondrait à la formule Cb^2H. Le savant génevois recommande l'emploi du sodium, celui du magnésium étant trop dangereux. Quand on se sert d'aluminium, on obtient non le métal, mais un alliage de formule $CbAl^3$, dont la densité est 4.45—4.52. Sainte-Claire-Deville essaya, mais en vain, de réduire l'acide colombique en le chauffant dans un creuset de charbon avec un mélange de carbonate de sodium et de charbon.

Le métal le plus pur paraît avoir été obtenu par M. Roscoe en réduisant le pentachlorure par l'hydrogène. Malgré les précautions minutieuses prises par ce savant, la réduction est très difficile et le métal obtenu retient de l'hydrogène (0.27 p. 100).

M. Arskel Larrson[1] montra, en 1896, que le charbon réduisait l'acide colombique à la température de l'arc électrique. De son côté, M. Moissan[9] obtint en 1901 un produit analogue, en chauffant pendant trois minutes un mélange de charbon de sucre (18 p.) avec de l'acide colombique (82 p.) par un courant de 600 ampères sous 50 volts. Ce produit, comme la plupart des métaux préparés au four électrique, n'est pas pur; il renferme 2,5 à 3,4 p. 100 de carbone.

En 1888, MM. Goldschmidt et Vautin[1] ont prétendu avoir réduit l'acide colombique par l'aluminium. Ils auraient obtenu le colombium pur; mais malheureusement, ils n'en ont pas indiqué les propriétés. Leur expérience paraît être en contradiction avec celle de Marignac.

En résumé, l'emploi du sodium, du magnésium ou

de l'aluminium ne permet pas de préparer du colombium pur; à la température de l'arc électrique, le carbone réduit l'acide colombique en fournissant non le métal pur, mais une fonte plus ou moins carburée. Seul, le métal de M. Roscoe paraît ne renfermer que très peu d'hydrogène. Et cependant, même le métal de Roscoe ne possède pas les propriétés du colombium pur que M. Werner Von Bolton[2] a réussi à préparer, au cours de ses belles recherches, sur le tantale. Comme pour ce dernier métal, M. Von Bolton a fait une pâte d'acide colombique et de paraffine, qu'il a forcée à passer à travers une filière pour obtenir des fils minces. Ceux-ci, chauffés en présence de la poudre de charbon, se sont transformés en tétroxyde conducteur. Ces filaments ont pu être chauffés dans le vide au moyen d'un courant électrique et l'oxygène a été éliminé au fur et à mesure.

On peut encore réduire l'anhydride colombique par l'aluminium. On prépare ainsi un régule renfermant 3 p. 100 d'aluminium. Ce régule se laisse laminer, étirer en fils. L'aluminium est volatilisé quand on chauffe les fils dans un four électrique à vide, chauffé par un courant de 40 volts et 185 ampères. Au bout de quinze heures, l'aluminium est complètement éliminé, et le colombium reste pur.

(130). Propriétés physiques.— Le colombium pur, préparé par le dernier procédé, se présente sous la forme d'un métal d'un gris mat, se laissant laminer et étirer en rubans d'un éclat assez brillant. A l'état de pureté, le colombium est donc assez ductile; il l'est moins que le tantale. Son point de fusion est de 1 950 environ et sa

densité de 7,15. D'après MM. Muthmann et Weiss[2], le poids spécifique varierait entre 8,4 et 8,431.

Le métal préparé par M. Roscoe est dur et cassant. Sa densité est de 7,08. Plus cassante et plus dure encore est la fonte de M. Moissan, laquelle raye facilement le quartz. Elle ne renferme pas de graphite, et même à l'état de fusion, elle absorbe lentement le carbone sans jamais laisser déposer du graphite. Le colombium, même très peu carburé, ne s'allie que très difficilement aux métaux, d'après M. Moissan[9]. Le sodium, le potassium et le magnésium peuvent être distillés sur le colombium sans qu'il y ait combinaison. Le fer s'allierait en très petite quantité. La fonte fondrait au-dessus de 1 800°, puisque, d'après M. Moissan, elle ne fond pas au chalumeau oxydrique.

Le métal pur préparé par M. Von Bolton a pour densité 7,2; sa chaleur spécifique est de 0,071. Sa dureté est celle du fer, il ne raye ni le verre ni le quartz. Il se laisse facilement laminer et étirer en fils. Au rouge, il peut se souder. Maintenu longtemps dans le vide à haute température, il cristallise. Les cristaux paraissent orthorhombiques. Il peut servir de redresseur de courant, à cause de sa passivité comme anode.

(131). Propriétés chimiques.— Par les propriétés réductrices énergiques du métal ou des oxydes inférieurs, le colombium se range au nombre des métalloïdes et tout à côté du vanadium. Le composé le plus important est, comme nous le verrons, l'acide colombique.

Le colombium s'unit à l'hydrogène, comme l'ont montré les recherches de MM. Roscoe et Von Bolton, au

carbone, d'après les travaux de MM. Larrson et Moissan, au carbone et à l'azote comme l'ont établi Joly et M. Von Bolton. Ce savant a répété l'expérience de Sainte-Claire Deville ; il a chauffé à la température de fusion de l'acier, puis du nickel, un mélange d'acide colombique, de charbon et de carbonate de sodium. Il a observé que le mélange de carbure et d'azoture obtenus était d'autant plus riche en carbone que la température était plus élevée ; on avait Cb^2C^2 avec une proportion plus ou moins considérable de Cb^2N^2. Le colombium, la fonte de colombium et aussi les ferroalliages brûlent dans l'oxygène ou à l'air dès 400°. Le soufre ne produit à 600° qu'une attaque superficielle et à 1 200°, l'azote formerait une couche d'azoture d'un beau jaune. D'après MM. Muthmann et Weiss, le colombium, chauffé dans un courant d'azote, absorberait une quantité de ce gaz correspondante à la formule Cb^3N^5.

Dans le chlore, le métal ou sa fonte sont attaqués avec formation d'un chlorure volatil; l'acide chlorhydrique gazeux permet d'obtenir le même chlorure, mais sans incandescence.

Les acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique étendus sont sans action sur le métal pur et sur la fonte peu carburée. L'acide nitrique concentré l'attaque énergiquement ; l'acide fluorhydrique le dissout au contraire très lentement.

Le chlore forme deux chlorures $CbCl^3$ et $CbCl^5$. Le premier est un solide noir non volatil, indécomposable par l'eau ; le second est un solide jaune qui fond à 194° et bout à 250°5. Il se décompose très facilement sous l'action de l'eau ou de l'humidité de l'air. Le premier se prépare en chauffant lentement le pentachlo-

rure au rouge. Ce dernier s'obtient par l'action du chlore sec sur le métal, sur ses alliages, sur sa fonte, ou sur un mélange d'oxyde et de charbon. MM. Delafontaine et Linebarger[1] ont indiqué un mode de préparation très intéressant, qui consiste à faire passer un mélange de chlore et de vapeurs de sulfure de carbone sur de l'acide colombique chauffé à 440°.

En même temps que le pentachlorure, se forme souvent une masse blanche, soyeuse, qui se volatilise sans fondre vers 400°, et qui est constituée par l'oxychlorure $CbOCl^3$. On sépare ce dernier du pentachlorure assez facilement, par suite de l'écart entre leurs températures de volatilisation.

Les oxydes du colombium sont Cb^2O^2, Cb^2O^4 et Cb^2O^5 (acide colombique). On a signalé aussi un oxyde bleu de composition mal définie et un trioxyde Cb^2O^3. L'oxyde le plus stable est l'acide colombique : poudre blanche à froid, jaune à chaud. Sa densité varie suivant le mode de préparation de 4,37 à 4,53. MM. Krüss et Nilson en ont déterminé la chaleur spécifique : elle est égale de 0 à 210° à 0,1784, de 0 à 300 à 0,1243, enfin de 0 à 440° à 0,1349.

Cet acide se réduit un peu par l'hydrogène et fournit un oxyde noir Cb^2O^4. Après calcination, il se dissout dans les bases, et n'est pas attaqué par les acides. Les carbonates alcalins sont transformés par fusion en sels solubles tribasiques. Celui de soude est moins soluble que celui de potasse. Le meilleur dissolvant de cet acide calciné est le fluorhydrate de fluorure de potassium.

Récemment précipité, l'acide colombique se dissout aisément, dans les acides minéraux, sauf dans l'acide azotique. Sa solution chlorhydrique est réduite par le

zinc ou l'étain, en produisant une coloration bleue quand la solution est peu acide, brune quand la solution est fortement acide, ou en présence d'acide fluorhydrique. Les fluorures alcalins gênent la réaction.

ALLIAGES. — Marignac a préparé l'alliage d'aluminium C^6Al^3 et Wollaston a signalé la possibilité d'allier le colombium au fer et au tungstène. Enfin tout dernièrement, M. Girod a obtenu du ferrotantale contenant 10 p. 100 environ de colombium.

POIDS ATOMIQUE. — Marignac a déterminé la valeur du poids atomique par l'analyse du fluoxycolombate de potassium, purifié par des cristallisations successives, et l'a trouvé égale à 94 (pour $H = 1$). Cette valeur a été confirmée par les travaux de M. Richards. La commission internationale des poids atomiques l'a fixé à 94 (pour $O = 16$).

MINÉRAUX. — TRAITEMENT

(132). Minéraux.— Le colombium, dans la plupart de ses minéraux, est accompagné de tantale. Seuls la wœhlérite, les *pyrochlores* ne renferment pas de tantale. Le minéral le plus important est la *colombite* qui est un colombate ferreux, où le fer peut être remplacé plus ou moins par le manganèse jusqu'à former la *manganotantalite* et le colombium par le tantale pour constituer la *tantalite*. Dans ce dernier cas, la densité va en s'accroissant d'une manière très nette. Les autres colombates sont des colombates complexes, mêlés de silicates, de titanates, et où l'on rencontre accidentellement du zirconium, de l'étain, du tungstène et même du germanium.

Pyrochlore (Koppite, Hatchettolite, Microlite). — Colombates de calcíum et de terres cériques, avec un peu de thorine et de terres yttriques.

Octaèdres réguliers. — Cristaux bruns ou rouge foncé, par deviennent verts quand on les chauffe. S'attaquent l'acide sulfurique bouillant. P.S. = 5,4 à 5,56. — D. = 5,5.

Kaiserstuhl (Bavière), Brevig (Norvège), Frederikswarn, Alnö (Suède), Miask (Oural), Virginie, N.-Caroline.

Wœhlérite. — Silicocolombate de calcium et de sodium. Jaune éclat vitreux; cassure résineuse. P.S. = 3.41. Attaqué par l'acide chlorhydrique. — Syénite zirconienne.

Brevig (Norvège).

Les autres minéraux renferment tous du tantale et seront étudiés à propos de ce métal.

CONSTITUANTS	PYROCHLORE			HATCHETTOLITE		WŒHLERITE		
	Miask.	Brevig.	Kaiser-stuhl.	Caroline Nord.	Canada.	Scheerer.	Hermann.	Rammelsberg.
Acide colombique.	53.19	58.27	62.18	66.01	68.86	14.47	11.58	14.41
— tungstiqué et stannique.	»	»	»	0.75	0.60	»	»	»
— titanique .	10.47	5.38	»	»	»	»	»	»
— silice. .	»	»	»	»	»	30.52	29.16	28.43
— yttria . .	»	»	»	2.00	0.86	»	»	»
— thorine .	7.56	4.96	»	»	»	»	»	»
— zircone .	»	»	»	»	»	15.17	12.72	19.63
Oxyde de fer.	1.84	»	9.5	2.08	2.51	1.91	1.28	1.3
— de manganèse .	»	»	1.43	»	»	1.55	1.52	1.2
— d'uranium.	»	5.53	»	15.20	15.53	»	»	»
— de calcium.	4.21	10.93	16.00	7.72	7.09	26.19	24 98	26.18
— magnésium.	0.22	»	»	»	»	0.4	0.71	»
Soude de potase .	3.71	3.94	5.58	0.50	1.21	7.78	7.63	7.78
Perte au feu .	0.07	1.53	»	5.16	4.42	0.24	0.33	»

(133). Attaque des minerais.— L'attaque des minerais de colombium est réalisée par Wollaston en fondant ensemble, dans un creuset de platine, une partie de minerai, cinq parties de carbonate de potasse et deux parties de borax. La masse ramollie dans l'eau est soumise à l'action de l'acide chlorhydrique. Le fer et le manganèse sont dissous, et l'acide colombique reste insoluble.

Berzélius proposa de les attaquer par du bisulfate de potassium ou d'ammonium. Ce réactif, dont l'emploi est devenu général, a été proposé pour la première fois à cette occasion. Après fusion avec le bisulfate, le produit est chauffé avec de l'acide sulfurique jusqu'à apparition de fumées blanches. L'acide colombique obtenu est insoluble, sauf quand le minerai renferme du titane. Celui-ci facilite la dissolution d'un peu de colombium; en prolongeant l'ébullition, on obtient une précipitation totale.

Marignac préconisa l'attaque à l'aide du florhydrate de fluorure de potassium, qui permet d'obtenir un fluocolombate soluble. L'addition d'acide sulfurique décompose ce sel et il se forme de l'acide colombique insoluble.

Par l'emploi de ces deux réactifs, il est toujours possible de séparer l'acide colombique des métaux connus et de ne l'avoir qu'en présence de l'acide titanique ou de l'acide tantalique ou enfin de ces deux acides tout ensemble.

(134). Usages.— Le colombium n'a encore trouvé aucun emploi; mais sa proche parenté avec le tantale, sa présence constante dans les minerais tantalifères, la

difficulté qu'on éprouve à le séparer de cet élément conduiront à l'utiliser, concurremment avec le tantale, si ce dernier est lui-même employé en métallurgie.

CHIMIE ANALYTIQUE

(135). Recherche qualitative.— Au chalumeau, les composés du colombium, transformés en acide colombique, sont traités par le sel de phosphore qui dissout cet acide en grande quantité. Dans la flamme extérieure, la perle est incolore tant qu'elle est chaude. Elle devient violette, bleue ou brune en flamme intérieure suivant la quantité d'oxyde. Avec le sulfate ferreux, la perle devient rouge (rouge sang dans le cas du titane, incolore avec le tantale).



Fig. 33 (d'après l'*Encyclopédie chimique*).

Recherche microchimique.— Les solutions acides d'acide colombique sont précipitées par la soude caustique ou le carbonate de soude et il se forme des baguettes prismatiques du colombate $CbO^3Na.3H^2O$ (fig. 33).

Réactions colorées. — Le zinc ou l'étain, placés dans une solution acide, fournissent une coloration bleue ou brune, qui ne se produit pas quand la liqueur renferme des fluorures (différence avec le titane).

Si on ajoute une trace d'acide colombique à quelques gouttes d'acide sulfurique versées au préalable sur un cristal de codéine, on obtient une coloration *mauve* (elle est verte dans le cas du tantale).

Une solution de colombate alcalin, additionnée d'une infusion de noix de galle, fournit à la longue un précipité rouge cinabre (précipité immédiat rouge sang avec le titane, jaune avec le tantale).

(136). Séparation et dosage. — Le colombium est toujours dosé à l'état d'acide colombique. Il est précipité de sa dissolution dans les alcalis ou les carbonates alcalins par les acides chlorhydrique ou sulfurique. Quand on ajoute un trop grand excès d'acide, l'acide colombique se redissout. On le précipite complètement alors par l'ammoniaque.

Les deux séparations vraiment difficiles sont celles qui permettent de doser l'acide colombique, quand il se trouve en présence de l'acide titanique ou de l'acide tantalique. La dernière séparation sera étudiée à propos du tantale. Dans les deux cas, j'exposerai les méthodes de Marignac[3], les seules qui fournissent des résultats à peu près satisfaisants.

Il ne manque pas de réactions caractéristiques, dans lesquelles l'acide colombique et l'acide titanique se comportent d'une manière absolument opposée quand ils sont purs l'un et l'autre. L'acide colombique se combine plus facilement aux bases que l'acide titanique et, en revanche, ces combinaisons avec les acides sont moins stables que celles de l'acide titanique. Ainsi, une solution d'acide colombique dans l'acide sulfurique se trouble avant même que le volume d'eau ajouté soit égal à celui de l'acide sulfurique, alors que l'acide titanique ne commence à précipiter qu'après une dilution six fois plus considérable. Quand on mélange les deux acides, tout se passe comme si l'acide titanique était seul.

En fondant un mélange des deux acides avec du carbonate de potasse, on obtient, par addition d'acide sulfurique étendu, un précipité renfermant les deux acides dans des proportions variables avec la teneur en acide titanique du mélange initial. L'acide titanique pur dans les mêmes conditions ne précipiterait pas. Il en est de même si on fait bouillir la dissolution avec le carbonate de sodium. Marignac a étudié la variation de poids du précipité qui se forme dans cette réaction quand on part de mélanges différents, et il a obtenu un tableau de correspondance qui permet de déterminer la composition du mélange des deux acides, si l'on se place dans les mêmes conditions, le précipité étant d'autant plus important que la proportion d'acide titanique est plus grande. O gr. 5 du mélange sont fondus dans un creuset de platine avec 5 grammes de carbonate de soude. La calcination doit être conduite avec soin pour éviter les projections et, vers la fin, elle doit être effectuée à très haute température. La matière est dissoute dans 500 centimètres cubes d'eau ; la solution est soumise à l'ébullition pendant dix minutes. On laisse le liquide se reposer et on ne filtre qu'au bout de vingt-quatre heures. Dans ces conditions, le précipité se lave très bien.

Poids de l'acide dissous p. 100 du mélange analysé.	Poids de l'acide colombique p. 100 du mélange.	Poids de l'acide dissous p. 100 du mélange analysé.	Poids de l'acide colombique p. 100 du mélange.
98.8	100.0	50	53.8
97.5	90.0	45	52.3
95	84.0	40	50.9
90	76.9	35	49.5
85	72.3	30	47.8
80	68.4	25	45.9

Poids de l'acide dissous p. 100 du mélange analysé.	Poids de l'acide colombique p. 100 du mélange.	Poids de l'acide dissous p. 100 du mélange analysé.	Poids de l'acide colombique p. 100 du mélange.
75	65.1	20	43.4
70	62.3	15	40.4
65	59.8	10	36.3
60	57.5	5	30.0
55	55.5	2.5	21.5
		0.7	0

A l'aide de ces indications, on peut tracer une courbe de correspondance et l'erreur commise, d'après Marignac, atteindrait rarement 5 p. 100.

Une méthode volumétrique permet d'obtenir une plus grande approximation. Les acides fondus avec du fluorure de potassium sont redissous par de l'acide chlorhydrique étendu d'eau. La présence des fluorures ne gêne pas la réduction de l'acide titanique ; mais en solution très étendue, elle empêche la réduction de l'acide niobique par le zinc.

On fond 0 gr. 5 du mélange avec 5 gr. 5 de fluorhydrate de fluorure de potassium. Il faut chauffer avec précaution au début et ne pas maintenir trop longtemps la fusion, parce que le fluorure fondu grimpe le long des parois du creuset. Le creuset froid est plongé dans une solution renfermant 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique concentré et 230 centimètres cubes d'eau. Dans la dissolution froide, on plonge un barreau de zinc et on bouche le récipient. Au moment du titrage, on retire rapidement le barreau de zinc et on titre aussi vite que possible, pour éviter l'oxydation du titane, avec une solution de permanganate contenant 3 gr. 95 par litre et dont chaque centimètre cube correspond à 0,001 d'oxygène et à 0,010125 d'acide titanique.

TANTALE

DÉCOUVERTE. — DIFFUSION. — MÉTAL

(137). Découverte. — En cherchant à vérifier si l'yttria, dont les sels possédaient, eux aussi, un goût sucré, était bien distincte de la glucine découverte par Vauquelin, Ekeberg fut conduit à analyser un *fossile* renfermant de l'yttria combinée avec un acide nouveau. Ce fossile avait été trouvé dans le feldspath, à Ytterby, non loin du gisement où le chevalier et lieutenant-colonel Arrhénius avait découvert la gadolinite.

Ekeberg ne devait pas tarder à retrouver le même acide dans un autre minéral, provenant de la paroisse de Kimito en Finlande, et qui lui avait été remis par le directeur général des mines de Suède, Geyer, avec la mention de sa découverte. Ce fossile, connu depuis 1746, avait été pris par les uns pour un minerai d'étain et par les autres pour de la *tungsten*. Le poids spécifique de ce fossile était considérable : 7,953, tandis que celui de l'autre n'était que de 5,130.

L'acide nouveau retiré des deux fossiles possédait la remarquable propriété d'être insoluble dans tous les acides et de ne se dissoudre que dans les alcalis ou les carbonates. Ekeberg s'empressa de les différencier des

acides de l'étain, du tungstène et du titane, dont les propriétés étaient fort analogues, et il crut devoir lui donner un nom, sans en poursuivre une étude plus complète.

Il appela tantale le nouveau métal, parce que semblable au héros de la fable qui était plongé dans les eaux sans pouvoir boire, l'acide tantalique, même en présence d'un excès d'acide, ne se combine à aucun et ne se sature pas.

La mort devait empêcher Ekeberg de compléter ses premières recherches; Klaproth confirma bientôt les travaux d'Ekeberg. Il isola de l'yttrotantalite un acide qui possédait toutes les propriétés signalées par l'inventeur du tantale; toutefois, d'après le savant chimiste de Berlin, cette substance n'était pas un oxyde métallique, mais une terre qu'il appela *terre de tantale*. Or, les terres étaient considérées par Klaproth et par de nombreux chimistes allemands comme des corps simples irréductibles.

Les recherches de Wollaston devaient bientôt amener une confusion regrettable entre le colombium et le tantale, jusqu'au jour où l'existence distincte des deux éléments fut nettement établie par les travaux d'Henri Rose.

(138). Diffusion. — Les tantalites trouvés d'abord en Finlande furent signalés peu d'années après en Bavière, à Bodenmais, où on les prit pour du wolfram ou de la pechblende. Gehlen montra qu'ils étaient identiques avec les tantalites de Finlande et du Massachusets. Vogel confirma cette opinion.

Dans la région de Fahlun en Suède, on retrouva les

tantalites et Berzélius, en les étudiant en 1816, fut amené à s'occuper du tantale. Les minerais de Fahlun étaient moins purs et moins abondants que ceux de Finlande. Berzélius montra qu'ils renfermaient de l'étain et il remarqua, en outre, que les minerais d'étain de la région, de Finbö par exemple, renfermaient tous du tantale.

En 1836, Thomson publia un mémoire sur les minerais tantalifères et créa une espèce nouvelle, la *torrelite*. C'était un tantalite provenant de Midlleton et ayant une densité plus faible. Deux ans après, Wœhler signalait la présence du tantale dans le pyrochlore qu'on avait considéré jusque-là comme un titanate. A la même époque, on retrouva le tantale dans un grand nombre de minerais : Hartwall, dans la fergusonite, Gustave Rose[1] dans l'uranotantale, Scheerer dans l'euxénite et la wœhlerite, Hermann dans l'œschynite.

En 1861, Sainte-Claire Deville signale à son tour la présence de l'acide tantalique dans le wolfram de Saint-Léonard (Puy-les-Vignes), « mais en si faibles proportions, dit il, que je n'aurais pas osé en parler ici, si ce fait ne venait confirmer la découverte qu'a faite M. Damour de l'acide tantalique dans le wolfram de Chanteloube dans le Limousin ».

Phipson, en 1867, retirait du colombium et du tantale des wolframs d'Auvergne, M. Carnot[4] a signalé la présence du colombium et du tantale dans la scheelite de Meymac. Pour ma part, j'ai trouvé du colombium et du tantale dans tous les wolframs et souvent en quantité importante, comme il arrive pour certains minerais du Portugal et du Tonkin.

Le capitaine Caron[4], en 1865, confirme les tra-

vaux de Berzélius en montrant que les minerais d'étain provenant de Montebras, commune de Saumains dans la Creuse, renferment des acides colombique et tantalique, en proportion assez considérable, 2 à 3 p. 100 en moyenne et parfois 5 p. 100.

Après toutes ces recherches, on fut amené à constater l'existence du tantale dans un grand nombre de minéraux et la présence constante du colombium à côté du tantale. On ne peut même citer que deux minéraux de tantale sans colombium : le tantalite à poussière brun cannelle (d'après une analyse d'ailleurs douteuse de Berzélius) et les mélanocérites de Barkewig (Norvège).

(139). Métal. — Ekeberg et Klaproth avaient essayé, mais en vain, d'obtenir le tantale. Gahn, Berzélius et Eggertz entreprirent de réduire l'oxyde de tantale par le charbon.

A cette fin, on prit un creuset de charbon bien calciné, dont la cavité avait le diamètre d'une plume d'oie et un pouce et demi de profondeur; on y mit de l'oxyde de tantale qui avait été rougi; on l'y comprima fortement et on ferma le creuset avec un couvercle de charbon ; le tout fut mis, comme à l'ordinaire, dans un creuset de Hesse et le feu fut continué pendant une heure dans une bonne forge. L'opération terminée, on trouva dans le creuset de charbon une masse métallique détachée de ses parois, ayant conservé la forme de la cavité, mais contractée d'environ un quart du volume de l'oxyde. Quatre expériences, faites sur des quantités d'oxydes de 5 à 10 grammes et s'accordant assez bien, ont donné, pour résultat moyen :

Tantale.	94.8	100.000	182.3
Oxygène.	5.2	5.485	10.0

La formule répondant à cette composition est Ta^3O^2, en admettant que l'acide tantalique employé par Berzélius ne renfermait que très peu d'acide colombique. La masse obtenue n'était pas fondue; sa surface était d'un jaune de laiton et les chimistes suédois attribuèrent cette coloration à la formation d'un oxyde. Le corps gris foncé ainsi préparé paraît être un mélange d'oxyde inférieur (du tétroxyde peut-être) avec du métal plus ou moins carburé.

Berzélius fut plus heureux en réduisant, quelques années plus tard, le fluotantalate de potassium par le potassium. Rose employa le même procédé, mais il se servait du sodium et du sel de sodium. En reprenant par l'eau le produit de la réduction, on obtenait une poudre noire, renfermant encore du tantalate acide de sodium. Par combustion dans l'oxygène, Rose trouva que cette poudre renfermait 55 p. 100 de tantale métallique.

M. Moissan, en 1902, essaya de réduire l'acide tantalique par le charbon au four électrique et il arriva, en affinant le régule obtenu, à ne plus laisser que 0,5 p. 100 de carbone. Ce métal n'était donc pas pur; c'était un carbure ou plutôt une fonte carburée.

M. Von Bolton[1] réussit le premier à avoir du tantale pur, en réduisant les oxydes inférieurs par dissociation dans le vide et en perfectionnant la méthode de Berzélius et de Rose. La première méthode lui montra que le tantale pur était très ductile; malheureusement, cette méthode, bien que d'une application générale, est longue et ne fournit que peu de métal à la fois. Elle est fondée sur l'observation suivante: les oxydes les plus réfractaires, comme la magnésie, portés à la plus haute

température possible sont prêts à se dissocier. Si on les place alors dans un espace où l'on peut faire le vide, suivant les lois bien connues de la dissociation, la tension de l'oxygène diminuant, l'oxyde commence à se dissocier et la dissociation se poursuit jusqu'au bout, à la condition d'enlever constamment l'oxygène. Cette méthode appliquée aux oxydes de vanadium, de colombium et de tantale a mis en évidence les propriétés de ces métaux à l'état de pureté.

Mais le véritable procédé d'extraction du tantale est celui qui a été institué par Berzélius et Rose, et perfectionné par M. Von Bolton. Ce dernier, pour des raisons faciles à comprendre, n'a pas insisté sur la technique de cette préparation.

Le métal obtenu par ce procédé titrait dans trois opérations :

99 p. 100 98,7 p. 100 et 98,66 p. 100 de tantale.

(140). Propriétés physiques. — Le tantale pur de Von Bolton a des propriétés physiques tout à fait différentes de celles attribuées soit à la poudre de Rose, soit à la fonte carburée de M. Moissan.

La densité était estimée égale à 10,08 ou à 10,78. Celle du tantale préparé par M. Von Bolton et titrant 98,6 de tantale est de 14,08; celle de même métal fondu en barres 16,64; enfin, celle de fils très fins 16,5. Le fil chauffé par un courant électrique se contracte au bout de 12 heures, de 7.8 p. 100 et sa densité augmente.

La chaleur spécifique du tantale est de 0,0365. Ce métal rentre dans la loi de Dulong et Petit. On a déterminé sa résistance spécifique et constaté que son coefficient de température est positif.

Sa ductilité et sa ténacité sont très grandes. Il peut être laminé et étiré en fils de 0,03 mm. d'épaisseur. Par millimètre carré, sa résistance est de 93 kilogrammes. C'est donc, après le fer, le plus tenace des métaux.

Mais la moindre trace d'impureté, oxygène et carbone surtout, change complètement ses propriétés et, en particulier, sa ductilité.

(141). Propriétés chimiques. — Les propriétés chimiques de la fonte de tantale la moins carburée obtenue par M. Moissan et celles du métal pur préparé par M. Von Bolton diffèrent sur certains points. D'après M. Moissan, le fluor attaque la fonte à la température ordinaire, le chlore dès 150°, le brome à 500 ; l'iode est sans action même à 600°. A cette température, la fonte s'enflamme dans l'oxygène, alors qu'à 700° le soufre, le sélénium et le tellure ne l'attaquent pas. A 1 200° l'azote, le phosphore, l'arsenic et l'antimoine ne réagissent pas. Les acides sont sans action sur la fonte de tantale, sauf l'acide sulfurique concentré et chaud qui l'attaque très lentement, ainsi que l'eau régale fluorhydrique. Au rouge, l'acide chlorhydrique gazeux produit un sublimé blanc. Les oxydants réagissent sur le tantale avec moins de facilité que sur le colombium. Les alcalis en fusion le dissolvent aisément.

Le tantale pur, préparé par l'une des deux méthodes indiquées par M. Von Bolton, se combine très facilement à l'hydrogène. Une cathode formée de poudre de tantale absorbe l'hydrogène et la combinaison est si énergique que, même après fusion, il en reste une forte proportion qui rend le régule dur et cassant. De petites

quantités d'hydrogène n'ont, au contraire, aucune influence sur la ductilité du métal.

Le tantale en tôles, barres ou en fils épais, se combine difficilement à l'oxygène de l'air. On peut le chauffer jusqu'au rouge clair, sans le voir brûler comme le magnésium. A 400°, il se recouvre d'un enduit jaune, qui au rouge devient bleu et se transforme en une couche blanche d'anhydride tantalique que protège le métal sous-jacent contre l'oxydation. Au contraire, le tantale en poudre ou sous forme de fils est complètement oxydé avec dégagement de lumière, mais sans flamme. Inversement, comme nous l'avons vu, les oxydes de tantale, portés à haute température dans le vide, abandonnent leur oxygène sous une pression de 20 mm. Un fil de tantale chauffé au rouge clair dans l'azote perd son éclat et devient cassant par suite de sa combinaison avec l'azote. Un mélange moléculaire de soufre et de tantale en poudre, chauffé dans un verre sous une couche de chlorure de potassium, se combine avec dégagement de chaleur et laisse un corps noir difficile à laminer. Le sélénium et le tellure se combinent dans les mêmes conditions au tantale.

Sur le tantale pur les acides sont sans effet, même l'acide sulfurique concentré et chaud. L'acide fluorhydrique ne l'attaque que très lentement; l'action devient, au contraire, très vive si on touche le tantale avec un fil de platine.

Les alcalis en solution ne réagissent sur le tantale ni à froid, ni à chaud; il n'est attaqué que par les alcalis en fusion.

Les combinaisons les plus intéressantes du tantale sont celles qu'il fournit avec le chlore, le fluor, l'oxygène et le carbone.

On ne connaît que deux chlorures : un pentachlorure de tantale que l'on peut former par la méthode ordinaire, action du chlore sur un mélange d'oxyde et de charbon au rouge, ou mieux, comme l'a montré Sainte-Claire Deville, par réaction du chlore au rouge sur le carbure impur obtenu en chauffant au rouge blanc du charbon avec les minéraux de tantale; on peut prendre aussi la fonte de tantale. Le pentachlorure de phosphore chauffé en tubes scellés avec l'anhydride tantalique donne naissance à du pentachlorure. Demarçay, en faisant passer au rouge sombre des vapeurs de tétrachlorure de carbone sur de l'acide tantalique, a préparé du chlorure de tantale. MM. Delafontaine et Linebarger ont prétendu que seul l'acide colombique réagissait dans ces conditions.

Le pentachlorure forme des cristaux jaune clair qui fondent à 221° 3 et le liquide bout à 241° 6 sous 753 mm. Ces cristaux commencent à se sublimer vers 144°. Ils fument à l'air et se décomposent au contact de l'eau. Ils se dissolvent dans l'alcool absolu et donnent naissance à un éther. La dissolution du chlorure de tantale dans l'eau, faite même à froid, est trouble et se prend au bout d'un certain temps en gelée. Après ébullition et dilution, le précipité se redissout dès que la liqueur n'est plus acide et la solution est opaline. Elle précipite alors totalement par l'acide sulfurique.

L'autre chlorure a été obtenu par M. Chabrié[1] en chauffant dans le vide un mélange de pentachlorure de tantale et d'amalgame de sodium. Ce chlorure isolé au moyen de l'acide chlorhydrique très concentré se présente sous la forme de cristaux hexagonaux, d'un vert émeraude. Très solubles dans l'eau, ils fournissent un corps brun de formule $TaCl^2 2H^2O$.

Le fluor attaque le tantale ou la fonte de tantale, même à froid, et fournit un fluorure qui a été peu étudié. Il en est de même de la dissolution du métal dans l'acide fluorhydrique. Mais ces fluorures se combinent aux fluorures alcalins pour former des fluotantalates signalés par Berzélius et très bien étudiés par Marignac, qui les a préparés plus simplement par fusion de l'acide tantalique avec le fluorure acide de potassium ou de sodium. Nous avons vu comment ils pouvaient servir à séparer le colombium du tantale. Leur formule est $TaF^2.2MF$.

Avec l'oxygène, le tantale forme plusieurs combinaisons; mais le seul oxyde intéressant et bien connu est l'anhydride tantalique Ta^2O^5. On obtient un tétroxyde Ta^2O^4 noir, inattaquable par l'eau régale fluorhydrique, en chauffant le premier avec du charbon.

Le pentoxyde de tantale ou acide tantalique Ta^2O^5 se retire des minéraux comme celui de colombium. A l'état anhydre, cet acide est une poudre blanche, qui ne change pas de couleur quand on le chauffe et dont la densité varie avec le mode de préparation, la durée du chauffage ou la température atteinte depuis 7,035 à 8,287. Il se dissout dans tous les cas dans les alcalis, le bisulfate ou le fluorure acide de potassium. Quand il a été calciné à basse température, on peut le dissoudre avec le bisulfate d'ammonium.

Avec les alcalins et les carbonates alcalins. il donne naissance après fusion à des tantalates correspondant à la formule $3Ta^2O^5.4MO$ qui sont solubles et dont les solutions traitées par les acides faibles (anhydride carbonique, hydrogène sulfuré) fournissent des précipités insolubles de métatantalates (Ta^2O^5MO). L'anhydride sul-

fureux, les acides minéraux forts en précipitent des hydrates d'acide tantalique.

Avec le soufre, on obtient un sulfure auquel on attribue la formule TaS^2. Celui-ci se prépare en chauffant du tantale en poudre et du soufre en fleurs à l'abri de l'oxygène, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le pentachlorure et en soumettant l'anhydride tantalique aux vapeurs de sulfure de carbone au rouge. On n'a jamais pu obtenir de sulfure par voie humide.

L'azote se combine bien au tantale, mais les produits obtenus n'ont pas été étudiés. Les azotures TaN et Ta^3N^6 que l'on connaît proviennent de l'action du gaz ammoniac sur le pentachlorure. Joly a préparé des carboazotures en chauffant, à la température de fusion du nickel, le mélange :

Acide tantalique.	6
Carbonate de sodium. . . .	1
Charbon de sucre	1

La carburation du tantale, d'après Joly, est plus facile encore que celle du colombium. Dans le carbure Ta^2C^2, il y a seulement 6,18 p. 100 de carbone. Ce carbure d'un beau jaune de laiton est inattaquable par les acides.

Alliages. — Berzélius avait déjà signalé la formation d'alliage du tantale avec le fer et le tungstène :

En réduisant son oxyde contenant de l'acide tungstique, nous obtînmes un alliage ressemblant au tantale, mais plus compact et plus dur que ce métal, et se laissant polir facilement.

L'oxyde de tantale est réduit par le fer à une haute température; on obtient un alliage imparfaitement fondu et rayant le verre, qui ressemble à la fonte de fer, sans en avoir cependant la cassure cristalline.

Marignac n'a pu obtenir qu'un alliage avec l'aluminium. M. Von Bolton a préparé des alliages de fer et de tantale très durs, mais ductiles encore, pour des teneurs en tantale variant de 5 à 10 p. 100. Il ajoute que le tantale agit sur le fer comme le vanadium.

Le tantale ne se combine pas à l'argent et ne s'amalgame pas au mercure.

Avec le molybdène et le tungstène, il s'allie et donne des alliages ductiles quand la teneur de ces métaux est inférieure à 5 p. 100 cassants pour des teneurs supérieures.

Poids atomique. — Le poids atomique admis, en 1906, par la Commission internationale est de 181. Cette donnée résulte des expériences de Marignac qui a analysé des fluotantalates de potassium rigoureusement purs.

MINÉRAUX. — GISEMENTS. — MINES

(142). **Minéraux.** — Presque tous les minéraux du tantale renferment du colombium. On ne peut citer comme minéraux de tantale exempts de colombium que le tantalite à poussière brun cannelle (d'après l'analyse de Berzélius) et les mélanocérites de Barkewig (Norvège).

Tantalates. — *Tantalites et colombites.* Tantalates et colombates de fer et de manganèse. La formule générale $(FeO,MnO)\ m\,Cb^2O^5 n\,Ta^2O^5$ oscillant entre la colombite sans tantale et la Skogböllite sans colombium. P.S. = 6,05 à 7,58. Cristaux d'un beau noir.

Haddam. Bodenmais. Fahlun. Kimito.

Variétés : *Ildefonsite, tapiolite.*

CORPS DOSÉS	TANTALITE: HÄRKÄSAARI TAMMELA	TANTALITE: SUÈDE	TANTALITE: BRODBÖ	TAPIOLITE RAMMELSBERG	YTTROTANTALITE RAMMELSBERG	HYELMITE KORARFVET	FERGUSONITE: GROENLAND	FERGUSONITE: YTTERBY	SAMARSKITE: MIASK	SAMARSKITE: CAROL.-N. (Allen)	POLYCRASE
Acide tantalique	76.34	65.60	42.15	13.91	49.36	54.52	6.40	28.50	1.36	18.60	4.17
» colombique	7.54	10.88	40.21	11.22	13.15	16.35	45.13	29.66	47.47	37.20	21.20
» titanique	»	»	»	»	»	»	»	»	»		27.70
» stannique	0.70	6.10	0.18	0.48	1.19	4.60	0.48	»	0.50	0.08	»
» tungstique	»	»	traces	»	2.52	0.28	0.15	»	1.36	»	»
Oxyde de fer	13.90	8.95	16.00	14.47	4.06	2.41	0.74	0.76	11.02	10.90	0.47
» de manganèse	1.42	6.61	1.07	0.81	»	5.68	»	»	0.96	0.75	»
» de calcium	»	»	»	»	6.12	4.05	0.61	4.40	0.73	0.55	»
» de magnésium	»	»	»	»	»	0.45	»	»	0.14	»	»
» d'uranium	»	»	»	»	1.72	4.57	2.62	2.24	11.60	12.46	5.80
Terres yttriques	»	»	»	»	18.39	1.81	35.21	33.47	12.61	14.45	32.14
» cériques	»	»	»	»	2.37	0.48	7.76	»	3.31	4.25	3.03
Thorine	»	»	»	»	»	»	»	»	6.05	»	»
Zircone	»	»	»	»	»	»	»	»	4.35	»	»

Yttrotantalite. — Tantalate d'yttria avec du colombium. P.S. = 5,4 à 6,0. Noire, brune ou jaune.

Variétés : *hyelmite, rogersite.*

Fergusonite. — Tantalate d'yttria avec beaucoup de colombium. P.S.=5,7 à 5,8. — D.=5,5 à 6. Cristaux d'un brun noir à aspect résineux.

Ytterby (Suède), Groenland, Rockport (Etats-Unis).

Variétés : *tyrite, bragite.*

Samarskite. — Tantale et colombate d'yttria avec de l'urane et du thorium. P.S.=5,5 à 5,8 — D.=5 à 6. D'un beau noir à éclat résineux.

Monts Ilmen. Caroline du Nord.

Titanotantalates.

Polycrase. — Titanotantalates et colombates d'yttria P.S. = 4,9 à 5,2. — D. = 5,5. Noir ou brun.

Hitteroe.

Æschynite. — Titanocolombate d'yttrium. P.S. = 4,6 à 5,25. Eclat résineux.

Gisements. — Les vrais minerais de tantale sont les tantalites. Trouvés d'abord en Finlande, à Skogböll, près de Kimito, en Suède à Brodbö et à Fahlun, puis en Norvège à Rosendal près de Björkboda, à Haekaesaari près de Tammela, on les a signalés un peu partout en France, à la Villatte près de Limoges, en Bavière à Bodenmais, en Italie à Craveggia, au Mexique à Standish, au Groenland et en Australie. Dans la mine d'étain de Wadgina (ouest de l'Australie), on a trouvé en grandes quantités un minerai renfermant du colombium et du tantale en quantités presque égales, combinés au manganèse. Ce minerai est un mangano-tantalite. C'est dans cette dernière contrée et surtout aux États-

Unis que se trouvent les principaux gisements exploités. On peut citer aux Etats-Unis les gisements du comté de Llano (Texas), des comtés Mitchell et Barke (Caroline du Nord), comtés Rockport et Northfield (Massachusets). On en a signalé dans le Connecticut, à Brunchville et à Haddam, en Virginie.

A Baltimore, on a découvert récemment un nouveau minerai de tantale, qui renfermerait une forte proportion de silice. D'après M. Hillebrand, sa composition serait :

Acide tantalique.	38.19
— colombique	13.21
— silicique.	12.98
Oxyde de fer	21.42
— de manganèse	10.48

Ce minerai se trouverait dans du feldspath.

La samarskite, considérée comme un minerai rare, a été retrouvée en quantités abondantes dans la Caroline du Nord. Dans une mine de mica de Wiseman, près de la rivière North-Toe (comté de Mitchell), on en a extrait dans une seule poche, en 1875, près de 400 kilogrammes. Dans la province de Québec, on a également découvert la samarskite dans les mines de mica de Maisonneuve et du Pied des Monts (comté de Berthier); ces mines sont à 120 kilomètres au nord de Montréal. Les filons de mica se trouvent dans de la pegmatite.

La fergusonite existe en grandes quantités dans les granits à Rockport (Massachusets) et dans le Groenland.

On exploite même les minerais à faible teneur en tantale, comme on l'a fait dans l'industrie des manchons Auer, où on a été conduit à traiter des sables monazités, de préférence aux minerais de thorium.

Ainsi la C[ie] Sempang Tin Mining exploite dans les États malais à Pahang des sables monazités renfermant :

Cassitérite.	65 p. 100
Ilménite.	16 —
Monazite.	13 —
Colombite	3 —

La tonne de minerai vaut 900 francs environ et on sépare les divers constituants par des trieurs électro-magnétiques.

Comme l'avait remarqué Berzélius, la cassitérite est souvent accompagnée de colombite et de tantalite ; et dans le Dakota on a pu retirer 1200 kilogrammes de colombite des gîtes stannifères de Black-Hills, avec de la tantalite.

Les minerais de tungstène renferment du tantale et du colombium, comme il a été dit plus haut. Aussi, les minerais de tungstène et d'étain peuvent-ils fournir du tantale en quantité souvent considérable. C'est ainsi que de la scheelite et de la cassitérite, concentrées sur table de Wifley, ont fourni un minéral noir, à forte densité, 6,8, de composition suivante :

Acide tantalique. . . .	44
Acide colombique . . .	30,5

La Pennsylvania Salt C° traite depuis plusieurs années la cryolite du Groenland, dont les résidus renferment une notable proportion de tantale. Dans la Caroline du Nord (comté d'El Paso), on a retrouvé la colombite associée à la pierre des Amazones.

Cours. — En résumé, les besoins de l'industrie ont stimulé les recherches, et le tantale, comme le thorium, a été trouvé en grande quantité. Aussi ce métal, qui,

hier encore paraissait introuvable, coûte-t-il moitié moins que l'argent, à peine 50 francs le kilogramme. Les minerais de tantale sont payés à raison de 100 fr. l'unité d'acide tantalique et, en moyenne, la teneur est de 22 pour 100, faisant ressortir ainsi le prix de la tonne à 2 200 fr. à New-York.

EMPLOI ET USAGES

(144). Emploi. — La fabrication de filaments pour lampes à incandescence est l'industrie qui consomme le plus de tantale à l'heure actuelle. C'est cette application qui a d'ailleurs rendu ce métal célèbre. Pour les raisons exposées plus haut, il était nécessaire, en vue d'augmenter le rendement lumineux des lampes à incandescence, de trouver une substance très réfractaire et moins volatile que le charbon. La maison Siemens et Halske confia cette recherche à deux de ses ingénieurs, MM. Werner Von Bolton et Feuerlein.

M. Von Bolton étudia d'abord le vanadium, comme nous l'avons vu, et prépara de petits bâtonnets à l'aide d'un mélange d'acide vanadique et de paraffine. En chauffant ces bâtonnets à 1 700° pendant plusieurs heures, la paraffine se volatilisa et il resta du trioxyde de vanadium qui conservait la forme des bâtonnets. Les bâtonnets, garnis à leurs extrémités avec du platine, furent placés dans une ampoule semblable à celle des lampes électriques et dans laquelle on pouvait faire le vide. Les bâtonnets avaient deux centimètres de longueur et leur diamètre était de huit dixièmes de millimètre.

Sous l'action d'un courant de 1,8 ampère et de 42 volts, les bâtonnets étaient portés au blanc et, en même

temps, on entretenait le vide dans l'ampoule au moyen d'une pompe. A cette température, la dissociation de l'oxyde commence à se produire, parce que la pression de l'oxygène est très faible ; comme l'oxygène est éliminé au fur et à mesure, il ne peut plus se recombiner au métal.

A la fin, les bâtonnets étaient devenus d'un gris métallique et sur les parois de l'ampoule un dépôt gris brun s'était formé, indiquant par suite que le vanadium ou son oxyde se volatilisait d'une manière sensible à cette température. Pour pouvoir apprécier la température de fusion du vanadium, M. Von Bolton plaça le bâtonnet métallique dans une autre ampoule et à l'aide d'un courant intense, l'amena à fondre. A ce moment, la température estimée par la méthode photométrique fut trouvée égale à 1 680°.

Le vanadium n'était donc pas assez réfractaire ; en outre, quoique parfaitement pur, il était cassant et ne se laissait pas étirer en fils. M. Von Bolton chercha alors, parmi les éléments analogues au vanadium et d'un poids atomique plus élevé, un métal plus réfractaire et peut-être plus ductile que le vanadium.

Comme le vanadium, deux métaux, le colombium et le tantale, forment par leur combinaison avec l'oxygène un oxyde très oxygéné, de formule générale M^2O^5, jouant le rôle d'acide. Mais les acides tantalique et colombique sont blancs et par suite non conducteurs. Il était donc impossible de les réduire directement par le procédé électrolytique décrit plus haut. En les mélangeant encore avec de la paraffine et en les chauffant à 1700° dans de la poudre de charbon, on réduit les acides et on obtient des acides bruns, bons conducteurs, correspon-

dant sensiblement à la formule M^2O^4. Ils permettent de préparer les métaux. Le colombium est assez ductile et fond vers 1 950°. Le tantale très ductile se laisse facilement laminer et étirer en fils ; son point de fusion est supérieur à 2 250° et voisin de 2 300°.

Le métal réfractaire et ductile était trouvé. Il est curieux de voir que la ductibilité des trois métaux préparés à l'état de pureté absolue par le procédé élégant de M. Von Bolton croît en même temps que s'élèvent le point de fusion et le poids atomique.

	Poids atomique.	Point de fusion.
Vanadium	51.2	1.680 degrés.
Colombium	94	1.950 —
Tantale	181	2.300 —

Au début, on prépara le tantale en chauffant un mélange de pentoxyde de tantale et de charbon aggloméré avec de la paraffine jusqu'à 1 400°. Il se forme du tétroxyde gris qui devient conducteur de l'électricité et que l'on peut chauffer au blanc dans le vide de manière à le dissocier.

En perfectionnant la méthode de Berzélius, on a pu obtenir d'une manière pratique le tantale pur, par réduction du fluotantalate de potassium au moyen du potassium métallique. L'oxyde et l'hydrure qui accompagnent toujours le tantale sont dissociés par chauffage dans le vide. En opérant dans de semblables conditions, M. Von Bolton a pu présenter à la Société allemande de Bunsen un lingot de 64 grammes correspondant à une consommation d'énergie électrique de 76 chevaux.

Quand le métal est parfaitement pur, il est excessi-

vement ductile; il peut se laminer et s'étirer en fils très fins de 0mm,03 dont la ténacité est très grande.

M. Feuerlein utilisa les filaments ainsi obtenus. Dès 1903, il avait constaté que l'on pouvait réaliser une belle incandescence dans le vide, même avec des fils assez gros en ne consommant que 1,5 à 2 watts par bougie et que plus le métal était pur, plus sa résistance croissait en même temps que diminuait le dépôt formé sur les lampes. Les fils de 0mm,05 permirent de préparer des lampes pour 110 volts. La lampe actuelle est formée d'un filament de 650mm de longueur et de 0mm,05 de diamètre, dont le poids est de 0 gr. 022. Un kilogramme de tantale suffit à la confection de 45 000 lampes. Pour pouvoir placer un fil aussi long dans une ampoule de dimentions ordinaires, il fallut adopter un dispositif spécial. On essaya d'abord d'enrouler le fil en spirale, comme l'avait fait le Dr Auer, puis de le replier en boucles; mais le tantale se ramollit bien avant d'atteindre son point de fusion. Aussi, spires et boucles venaient-elles au contact les unes des autres, si l'on n'avait pas le soin de maintenir la lampe toujours dans la même position.

M. Feuerlein rendit l'emploi de la lampe au tantale vraiment pratique en enroulant le fil d'une manière nouvelle (fig. 34). A l'intérieur de l'ampoule, se trouve une tige de verre portant deux renflements distants de 5 centimètres environ. Dans ces renflements sont fixés des crochets en acier au nickel, que l'on introduit dans le verre amené à l'état pâteux. Ces crochets sont disposés symétriquement 11 en haut, 12 en bas, et représentent les carcasses de deux parapluies dont celui du dessus serait renversé. Sur les crochets passe en zigzags

le filament, dont les deux extrémités sont reliées à deux conducteurs en acier au nickel soudés dans le verre. Tout l'ensemble a la forme d'un cylindre. La lampe peut fonctionner sous 110 volts; elle fournit 25 bougies avec une dépense de 1,7 watt par bougie décimale. Vendues au début 5 francs, ces lampes coûtent aujourd'hui moitié moins. Enfin, l'emploi de fils plus fins a permis de diminuer la hauteur de l'ampoule.

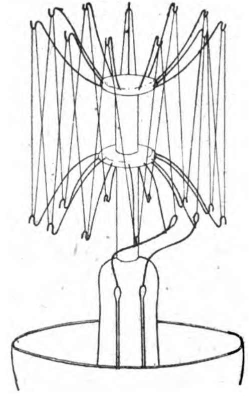


Fig. 34.

Quand le filament est neuf, la lampe résiste très bien aux chocs et peut être expédiée sans danger de rupture. Après quelques heures de fonctionnement, le filament se modifie profondément. Comme nous l'avons vu, la densité du métal augmente par suite de fusions partielles; le filament se contracte et alors les angles formés par les crochets de suspension deviennent plus aigus. Le métal devient lui-même plus cassant.

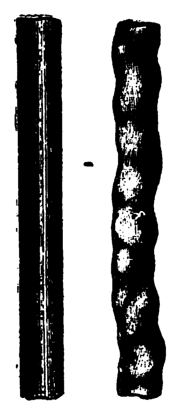


Fig. 35.

Le fil se modifie probablement par suite d'une fusion partielle. Au microscope, on voit (fig. 35) que la surface, au lieu d'être lisse, est granulée; et en même temps sur l'ampoule s'est produit un dépôt noir. Parfois il arrive que le filament se brise, mais les

brins en retombant touchent l'un ou l'autre des zigzags et se ressoudent. La lampe continue encore à fonctionner.

Pour toutes ces raisons, la durée des lampes au tantale est limitée ; on admet qu'elle est en moyenne de 800 heures comme celle des lampes au carbone sur un courant continu. Elle ne serait que de 600 heures sur courant alternatif à cause du noircissement plus rapide de l'ampoule. M. Percy Good[1] a tout particulièrement insisté sur le noircissement des ampoules et il attribue la production rapide de certains dépôts à la présence d'un peu de colombium.

Voici un tableau montrant la variation de l'intensité lumineuse de lampes au tantale :

HEURES	INTENSITÉ en bougies décimales.	AMPÈRES	WATTS par bougie décimale.
5	26.9 à 31.2	0.36 à 0.38	1.62 à 1.83
150	30 à 33.3	0.38 à 0.39	1.4 à 1.62
300	26.9 à 31.2	0.36 à 0.38	1.62 à 1.72
500	23.6 à 25.8	0.36 à 0.38	2.04 à 2.15
1000	19.3 à 21.5	0.35 à 0.37	2.26 à 2.37

Au début, le rendement de la lampe au tantale va en augmentant, par suite de la transformation moléculaire du métal qu'entraîne une diminution de conductibilité. La dépense d'énergie s'abaisse à ce moment à 1,4 watt, par bougie décimale.

Tout récemment, MM. Haworth, Matthewman et Ogley ont comparé la durée des lampes au carbone, des lampes Nernst et des lampes au tantale fonction-

nant sur courant alternatif, en prenant les précautions les plus minutieuses pour effectuer les diverses mesures. Ils ont constaté que les lampes au carbone et au tantale s'améliorent après quelques heures de fonctionnement. Le maximum d'intensité lumineuse est obtenu en moyenne au bout de vingt-cinq à trente heures. Les

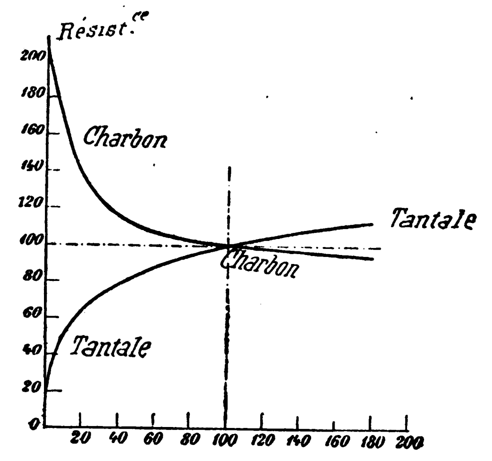


Fig. 36 (d'après l'Éclairage Électrique).

lampes Nernst ne semblent pas varier sensiblement. La durée des lampes au carbone est supérieure à huit cents heures, celle des lampes Nernst est de cinq cent soixante heures, alors que les lampes au tantale ne fonctionnent normalement que pendant trois cent trente heures. Mais c'est par leur rendement élevé que les lampes au tantale se montrent supérieures aux autres. Leur consommation moyenne est en effet de 1,97 watt par bougie ; elle est inférieure de 60 p. 100 à celle des lampes au car-

bone, alors que les lampes Nernst, en consommant 4,14 watts par bougie, ne procurent qu'une économie de 15 p. 100. La dépense moyenne des lampes au carbone, placées dans les mêmes conditions, est de 4,86 watts par bougie. Cette supériorité du tantale sur le carbone tient à ce que la résistance du tantale croît très rapidement au fur et à mesure que la température s'élève. M. Pirani a, en effet, établi (fig. 36) que déjà aux basses températures le coefficient était positif et que la valeur était entre 0 et 100°, de 3 p. 1 000, 0 et 350°, de 2,56 p. 1 000. La résistance s'accroît ensuite très rapidement.

L'emploi du tantale comme filament de lampe a montré surtout dans quelle voie nouvelle il convenait de s'engager et, de tous côtés, on a vu apparaître des lampes nouvelles à filament métallique formé de titane, de tungstène, de zirconium, de carbures ou d'alliages divers de ces métaux réfractaires. Un nouvel essor a été ainsi donné à l'industrie de l'éclairage électrique par incandescence, au moment où l'éclairage par le bec Auer semblait devoir complètement le supplanter. La lutte semble devoir reprendre plus vive et pourrait peut-être se terminer en faveur de l'éclairage électrique.

(145). Usages. — Les propriétés du tantale ont été utilisées pour d'autres usages. Citons, entre autres, la fabrication de burins, forets, filières en tantale, où on met à profit sa dureté comparable à celle du diamant alliée avec une grande ductilité, et aussi son emploi pour redresser les courants alternatifs. Pour des tensions inférieures à 120 volts, deux électrodes en tantale, plongées dans l'acide sulfurique dilué, arrêtent complètement le courant. Si on remplace l'une des électrodes

par une électrode en platine, le courant passe, mais dans un seul sens.

Un autre usage des plus intéressants du tantale est le suivant. Inattaqué par les acides, inoxydable à la température ordinaire, ce métal peut être considéré comme égal à l'or ou au platine pour sa résistance aux agents chimiques. Il présente sur eux l'avantage d'être dur et résistant, surtout quand il est légèrement carburé et, ce qui est mieux encore, de coûter beaucoup moins cher. Aussi a-t-on fabriqué des plumes métalliques en tantale. Tel est l'objet du brevet anglais nº 3691 B. (1905) pris par MM. Siemens et Halske. Les plumes sont faites en tantale pur ou en alliage contenant de 95 à 98 p. 100 de tantale et de 2 à 5 p. 100 de tungstène ou de fer. On y ajoute toujours 0,1 de carbone pour durcir l'alliage ou le métal et cela, à l'aide d'une simple cémentation réalisée en chauffant les plumes dans de la poussière de charbon.

D'ailleurs le jour ne paraît pas éloigné où le tantale sera utilisé en métallurgie. Berzélius avait déjà signalé la possibilité d'allier le tantale au fer et M. Von Bolton a montré tout récemment qu'un alliage de fer et de tantale, contenant de 5 á 10 p. 100 de tantale, fournissait après fusion un régule très dur et cependant très ductile. Il ajoute que le tantale agit sur le fer comme le vanadium. Avec le molybdène et le tungstène, les alliages obtenus sont cassants pour une teneur en tantale supérieure à 5 p. 100, et très ductiles pour une proportion inférieure. Ils se laissent même étirer en fils d'un dixième de millimètre.

Peut-être un jour le tantale sera-t-il employé en métallurgie? M. Guillet [5], en étudiant quatre aciers doux

à teneur différente en tantale préparés par les usines d'Imphy, a constaté que ces aciers ne présentaient aucune propriété méritant d'attirer l'attention. Aucun essai méthodique n'a été fait sur des aciers durs. Au cas où l'emploi du tantale en métallurgie serait intéressant, rien ne serait plus facile que de se procurer des alliages à forte teneur en tantale.

CHIMIE ANALYTIQUE

(146). Recherche qualitative. — Au chalumeau, le borax et le sel de phosphore dissolvent l'acide tantalique en formant une perle incolore en flamme intérieure et extérieure. Elle ne devient pas rouge sang par addition de sulfate ferreux (différence avec le titane).

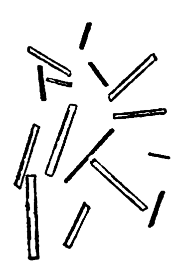


Fig. 37 (d'après l'*Encyclopédie chimique*).

La recherche microchimique du tantale revient à produire des cristaux de fluotantalate de potassium ou de tantalate de sodium. Les premiers s'obtiennent par fusion au bisulfate de potassium, épuisement par l'eau chaude, traitement du résidu par le fluorhydrate de fluorure d'ammonium et addition finale de chlorure de potassium. Le fluotantalate se présente sous forme de prismes ténus ou de longues baguettes (fig. 37). Le tantalate de sodium se prépare en précipitant les combinaisons du tantale par la soude en excès; par refroidissement et évaporation le tantalate cristallise en lamelles hexagonales à troncatures.

Les réactions colorées du tantale sont peu nombreuses. Les solutions de tantalates additionnées d'infusion de

noix de galle fournissent un précipité jaune de soufre (différence avec l'acide colombique, qui, dans les mêmes conditions, donne à la longue un précipité rouge cinabre, ou avec l'acide titanique qui immédiatement se dépose avec une couleur rouge sang). Si on ajoute une trace d'acide tantalique à quelques gouttes d'acide sulfurique concentré versées au préalable sur un cristal de résorcine, on voit apparaître une coloration violet améthyste très caractéristique. Quand on prend un cristal de codéine, la coloration est verte (différence avec l'acide colombique qui fournit avec la codéine une coloration mauve).

Chauffé, l'acide tantalique ne change pas de couleur, même par une forte calcination. Sa densité, toujours supérieure à 7,6, augmente quand on élève la température de la calcination ou quand on la prolonge. Après calcination, il se dissout quand on le fond avec le fluorhydrate de fluorure de potassium et fournit de fines aiguilles de fluotantalate $Ta^2F^5 2KF$ très peu soluble qui sert à le séparer de l'acide colombique.

(147). Séparation et dosage. — Le tantale est toujours dosé à l'état d'acide tantalique.

La séparation de l'acide tantalique d'avec la plupart des métaux communs peut se réaliser en fondant avec le bisulfate de potassium et en reprenant par l'acide chlorhydrique. L'acide tantalique reste insoluble avec l'acide colombique, la silice et un peu d'acide titanique. Des opérations plus délicates sont nécessaires pour séparer l'acide tantalique de la silice, de l'acide titanique et surtout de l'acide colombique. C'est celle-là que je décrirai d'après Marignac.

On prépare les fluosels de potassium. Le fluotantalate de potasse exige pour se dissoudre de 151 à 157 parties d'eau acidulée par l'acide fluorhydrique à la température ordinaire. L'eau pure le dissout, mais la dissolution se trouble au bout de peu de temps.

Le fluoxycolombate se dissout au contraire dans 12,5 à 13 parties d'eau froide.

Le fluotantalate forme de fines aiguilles; recueilli sur un filtre, il se lave avec une grande facilité et laisse après expression et dessication une masse d'aiguilles incohérentes. Ne contenant point d'eau de cristallisation, il peut être séché à 100 degrés sans perdre de son poids. D'après Marignac, sa formule serait $Ta^2F^5 2KF$. Il correspond par suite à 76,95 p. 100 d'acide tantalique ou à 64,05 p. 100 de tantale.

Le fluoxyeolombate se dépose, au contraire, en lamelles minces et nacrées. Recueilli sur un filtre, lavé, exprimé et séché, il se présente comme une masse nacrée schisteuse, onctueuse au toucher.

On peut d'ailleurs essayer les eaux de lavage en en mêlant une goutte avec une infusion de noix de galle. Le fluotantalate pur donne un précipité d'un jaune de soufre pâle, tandis que le fluoxycolombate donne lieu à un précipité d'un rouge de cinabre. Toutefois, si l'on veut bien apprécier cette réaction, il ne faut juger de la couleur qu'après une heure ou deux; ce n'est qu'au bout d'un temps assez long que la coloration rouge prend toute son intensité.

S'il y avait un excès d'acide fluorhydrique concentré, il pourrait se former du fluocolombate, dont la forme cristalline et l'apparence aciculaire sont les mêmes que celles des fluotantalates; mais ce sel se décom-

pose en se dissolvant dans l'eau et par simple lavage.

Voici dans quelles conditions, il convient de se placer. Le mélange des acides colombique et tantalique, calcinés pour en avoir le poids, est fondu avec le bisulfate de potasse, traité par l'eau bouillante pour débarrasser le résidu de l'acide sulfurique. Le résidu est redissous par l'acide fluorhydrique, et la liqueur bouillante additionnée de fluorhydrate de fluorure de potassium en petite quantité (0 gr. 25 pour 1 gramme d'acide). Si, par refroidissement le fluotantalate ne cristallise pas, on concentre par ébullition jusqu'à ce que la liqueur n'occupe plus qu'un volume de 7 centimètres cubes environ par gramme d'acide. Par refroidissement, on obtient le fluotantalate, si le mélange renferme de l'acide tantalique.

VOCABULAIRE MINÉRALOGIQUE

N. B. — Les numéros de pages en égyptienne correspondent aux passages où il est parlé plus longuement du minéral en question.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

AUER. — **1**. Mon. Quesneville, 4e série, t. XI, p. 258 — 1897.
— **2**. *Journ. f. Gas. Bel.*, t. XLI [15], p. 237 — 1899 et Mon. Quesn., 4e série, t. XIII, p. 43 — 1899.

BAHR. — **1**. *Pogg. Ann.* t. CXIX, p. 572 — 1863.
— **2**. *Ann. der Chem.*, t. CXXXII, p. 227 — 1864.

BAILEY. — *S. of Ch. Soc.*, t. XLIX, p. 149 et 481 — 1886.

BEAUVALLET. — *C. R.*, t. XLIX, p. 301 — 1859.

BECK. — Voir MUTHMANN.

BECQUEREL. — *C. R.* t. CXXII, p. 421, 501, 559, 689, 1086 — 1896.

BEEBE. — *J. of the Am. Chem, Soc.*, t. XXVII, p. 777 — 1905.

BERGEMANN. — **1**. *Pogg, Ann.* t. LXXXII, p. 561 — 1851.
— **2**. *Ann. de Ch. et de Ph.*, 3e série, t. XXXV, p. 285 — 1852.

BERLIN. — *J. prakt. Ch.* t. LVIII, p. 145 — 1853.

BERNOUILLI. — *Pogg Ann.*, 4e série, t. XXI, p. 581 — 1860.

BERTHIER. — Essais par voie sèche, t. II — 1834.

BERZÉLIUS. — **1**. *Ann. de Ch. et de Ph.*, 2e série, t. XVII, p. 13 — 1825. — *Pogg. Ann.*, t. IV, etc.
— **2**. *Ann. de Ch. et Ph.*, 2e série, t. XLVII, p. 337 — 1831.
— **3**. *Pogg. Ann*, t. IV, p. 124 — 1825. — T. VIII, p. 126 — 1826.
— **4**. *Ann. de Ch. et de Ph.*, 2e série, t. II, p. 143 — 1816.
— **5**. *Pogg. Ann.* t. XVI, p. 385 — 1829.
— **6**. *Ann. de Ch. et de Ph.*, 2e série, t. XXIV, p. 232 — 1834.

Birkinbine. — *Trans. Am. Inst. of Min. Engin.*, t. xxi, p. 277.
Blacke. — **1.** *Electroch. and met. Ind.*, t. iii, p. 181 — 1905.
— **2.** Voir **Dunstan.**
Blair (A. A.). — *The Chem. analysis. of Iron*, 2e édition Lippincott. Philadelphie.
Bœhler. — *Ueber Wolfram und Rapidstahl.* — *Inaugurale Dissertation.* Berlin. — 1903.
Bolton (Von). **1.** *Z. f. Elektroch.* t. 13 p. 145 — 1907.
— **2.** — t. 11 p. 145 — 1905.
Boubée. — Bull. *Soc. Géolog. de France*, t. iv, p. 315 — 1905.
Boudouard. — **1.** *Revue de Métal.*, t. ii p. 441 — 1905.
2. Voir **Le Chatelier.**
Braune. — *Rev. de métallurgie*, t. ii, p. 497 — 1905.
Brearley et **Ibbotson.** — *Analyse des métaux des aciéries*, in-8° — 1895. — Dunod.
Bunte. — *L. f. Gasbel. und Wass.*, t. xxxiii, p. 217 — 1892.
Burgess. — Voir **Waidner.**

Campagne. — *C. R.* t. cxxxvii, p. 570 — 1903 et *Bull. de la Soc. Chim.*, 3e série, t. xxxi, p. 962 — 1904.
Caron. — **1.** *C. R.* t. lxvi, p. 839 — 1868.
— **2.** *Ann. de Ch. et de Ph.*, 3e série, t. lxviii, p. 159 — 1863.
— **3.** *Ann. de Ch. et de Ph.*, 4e série, t. xiv, p. 314 — 1868.
— **4.** *C. R.*, t. lxi, p. 1064 — 1865.
Carpenter. — *Meeting of the Iron and Steel Institute* — 1905.
Carnot. — **1.** *C. R.*, t. lxxxix, p. 170 — 1879.
— **2.** C. *R.* t. cxix, p. 119 — 1887.
— **3.** *Traité d'analyse des substances minérales*, t. ii, 694 — in-8°. — 1904. Dunod.
Chabrié. — *C. R.*, t. cxliv, p. 804 — 1907.
Chesneau. — *C. R.*, t. cxxii, p. 472 — 1896.
Chydenius. — *Jahresber*, p. 194 — 1863.
Clarke. — *Ann. de Ch. et de Ph.*, 2e série, t. iii, p. 55 — 1816.
Cossa. — *Trans. R. Ac. Lincei*, p. 206 — 1883.
Crell. — *Ann. de Ch.*, 1re série, t. iv, p. 162 — 1790.
Crookes. — **1.** *Mon. Quesneville*, 4e série, t. xi, p. 361 — 1897.
— **2.** *Proc. Roy. Soc.*, 18 juin 1885.

Curie (Mme Slodowska). — *Contribution à l'étude des alliages*, p. 159.
— Société d'encouragement. Dunod.

Damour. — *C. R.* t. xxxiv, p. 685 — 1852.
Danesi. — Voir Mauro.
Debray. — 1. *C. R.*, t. xlvi, p. 1098 — 1858.
— 2. *C. R.*, t. xcvi, p. 828 — 1883.
— 3. Voir Deville (Sainte-Claire).
Defacqz. — 1. *C. R.*, t. cxxiii, p. 308 — 1896.
— 2. *C. R.*, t. cxxiii, p. 823 — 1896.
Delafontaine. — *N. Arch. Phys. Natur.*, t. xviii, p. 343 — 1863.
Delafontaine et Linebarger. — *J. Am. Ch. Soc.*, t. xviii, p. 532 — 1896.
Delépine. — *C. R.*, t. cxxi, p. 184 — 1900.
Delvaux de Faiffe. — *Revue univers. des Mines*, t. vii, p. 68 — 1860. *Rapport sur l'histoire et la fabrication du tungstène.*
Demarcay. — *C. R.*, t. civ, p. 111 — 1877.
Demozay. — *Revue de Métall.*, t. i, p. 519 — 1904.
Dennis. — *J. Am. Ch. Soc.*, t. xvi, p. 79 — 1895.
Descostils. — 1. *Ann. de Chimie*, 1re série, t. lii, p. 268 — an XIII.
— 2. *Ann. de Chimie.*, 1re série, t. xlviii, p. 153 — an X
Despretz. — *C. R.*, t. xxix, p. 549 — 1849.
Deville. (Ste-Claire). — 1. *C. R.*, t. xlix, p. 310 — 1859.
— 2. *Ann. de Ch. et de Phys.*, 3e série, t. lxi, p. 345 — 1861
Deville (Ste-Claire) et Debray. — *Ann. des Mines*, 5e série, t. xvi, p. 1 — 1859.
— et Troost. — *C. R.* t. lx, p. 1221 — 1865.
Dieulafait. — *C. R.*, t. xciii, p. 805 — 1881.
Ditte. — *C. R.*, t. cxxxviii, p. 303 — 1904.
Dreher. — *Mon. Quesneville*, 4e série, t. xvi, p. 374 — 1902.
Drossbach. — *J. f. Gasbel*, t. xxxviii, p. 561 — 1894.
Drown et Shimer. — *Traité pratique de Chimie métallurgique par Jüptner von Johnstorff*, p. 154. — Trad. Vlasto. — Gauthier-Villars.
Dunnington. — *Chem. News.*, t. lxii, p. 66 — 1891.
Dunstan et Blacke. — *The Times Engin.* Supplém. t. i, p. 188 — 1905.

EBELMEN. — 1. *Ann. de Ch. et de Ph.*, 3e série, t. VIII, p. 50 — 1843.
— 2. *Ann. de Ch. et de Ph.*, 3e série, t. XX, p. 394 — 1847.
EKEBERG. — 1. *Crells ann.*, t. II, p. 63 — 1799.
— 2. — t. I, p. 1 — 1804.
ELHUYAR (d'). — *Mémoires de l'Acad. roy. des Sciences de Toulouse*, t. II, p. 152.
ELMORE. — *Engineer. and Min. J.*, t. LXXXIII, p. 908 — 1907.
ETARD. — 1. *Traité de Chimie de Moissan*, t. III, p. 868, in-8°. Masson, 1904.
— 2. Voir MOISSAN.

FAHNEIJELM. — *D. R. P.* n° 29428 — 18 nov. 1883.
FARADAY et STODART. — *Ann. de Ch. et de Ph.*, 2e série, t. XV, p. 127 — 1820.
FÉRÉE. — *Thèse Nancy*, 1899. — *Bull. Soc. Ch.*, 3e série, t. XIX, p. 123 — 1898.
FÉRY. — *Ann. de Ch. et de Ph.*, 7e série, t. XXVI, p. 433 — 1902.
FOURCROY et VAUQUELIN. — 1. *Ann. de Chim.*, 1re série, t. XLIX, p. 188 et 219 — 1803.
2. *Ann. de Chim.*, 1re série, t. L, p. 3 — 1803.
FRIEDEL. — *Ann. de Ch. et de Ph.*, 5e série, t. XI, p. 47 — 1876.
FUCHS et DE LAUNAY. — *Traité des Gîtes minéraux et métallifères*, t. II, p. 176, in-8°. Dunod.

GADOLIN. — *Crells ann.*, t. I, p. 313 — 1796.
GAHN, BERZÉLIUS et EGGERTZ. — *Ann. de Ch. et de Ph.*, 2e série, t. III, p. 140 — 1826.
GAIN. — *C. R.*, t. CXLIII, p. 823 — 1904.
GIOLITTI. — *Gazz. Chim. Ital.*, t. XXXIV, II, p. 166 — 1904.
GLASER. — *The J. of the Amer Ch. Soc.*, t. XVIII, p. 8 — 1896.
GLEDHILL. — *Engineer*, t. XCVII, p. 266 — 1904.
GOLDSCHMIDT. — *Zeits. f. Elektroch.* IV, 21, p. 494 — 1898.
GOLDSCHMIDT et VAUTIN. — *J. of Soc. Ch. Ind.*, t. XIX, p. 543 — 1898.
GOOD (Percy). — *Electrical Review*, 1er juin 1906.
GREGOR. — *Journ. de Phys.*, t. XXXIX, p. 160 — 1791.

MAURO et DANESI. — *Gazz. chim. ital.*, p. 286 — 1881.
MAZADE. — *C. R.*, t. XXXII, p. 685 — 1851.
MERLE. — *Mon. Quesneville*, 4e série, t. XI, p. 215 et p. 347 — 1897.
MEYER et KOSS. — *Ber. D. Ch. Ges.*, t. XXXV, p. 672 — 1902.
MOISSAN. — **1**. *C. R.*, t. CXVI, p. 1225 — 1893 et t. CXX, p. 1320, — 1895. — *Ann. de Ch. et de Ph.*, 7e série, t. VIII, p. 570 — 1896.
— **2**. *Le Four électrique*, p. 227. — *C. R.*. t. CXVI, p. 1225 — 1893.
— **3**. *C. R.*, t. CXX, p. 290 — 1895 et *Ann. de Ch. et de Ph.*, 7e série, t. IX, p. 229 — 1896.
— **4**. *C. R.*, t. CXXII, p. 1090 — 1896.
— **5**. *C. R.*, t. CXXII, p. 274 — 1896.
— **6**. *C. R.*, t. CXVI, p. 1222 — 1893.
— **7**. *C. R.*, t. CXLII, p. 142 — 1906.
— **8**. *C. R.*, t. CXXXI, p. 210 — 1901.
— **9**. et ETARD. — *C. R.*, t. CXXII, p. 573 — 1896.
— **10**. et HOLT. — *C. R.*, t. CXXXV, p. 78 et 498 — 1902.
— **11**. et LENGFELD. — *C. R.* t. CXXII, p. 651 — 1896.
MOURLOT. — *C. R.*, t. CXVII, p. 546 — 1893.
MUSHET. — *A. D.*, 1859, 12 janv., n° 101 — 24 févr., nos 500 et 501 — 18 mars nos 690 et 691 — 1861, 19 juillet n° 1817.
MUTHMANN et BECK. — *Lieb. Ann.*, t. CCCXXXI, p. 146 — 1904.
MUTHMANN, HOFER et WEISS. — *Lieb. Ann.*, t. CCCXX, p. 231 — 1902.

NAMIAS. — *Mon. Quesneville*, 4e série, t. XIX, p. 106 — 1905.
NEGREANO. — *C. R.*, t. CXXXV, p. 1103 — 1902.
NICHOLS et SNOW. — *Philos. Mag.* 5e série, t. XXXIII, p. 19 — 1892.
NICKLÈS. — *C. R.*, t. LVII, p. 140 — 1863.
NICOLARDOT. — **1**. *Revue scientifique*, 5e série, t. V, p. 710 — 1907.
— **2**. *C. R.*, t. CXLIV, p. 859 — 1907.
— **3**. *Revue de métallurgie*, t. V, p. 9 — 1908.
— **4**. *Le Vanadium. Encycl. scientif. des aide-mémoire Leauté*, in-8°, Gauthier-Villars et Masson. — *Revue d'artillerie*, 1904.
— **5**. *Bull. de la Soc. Chim.*, 4e série, t. I, p. 669 — 1907.

Nilson. — *C. R.*, t. xcv, p. 727 — 1882.

Obalski. — *The Canadian Eng.*, t. xi, p. 101 — 1904.
Ohly. — 1. *Œst. Zeits. f. Berg. u. Hutten.*, t. liv, p. 232 — 1906.
— 2. *Eng. Review.* t. x, p. 186 — 1904.
Osmond. — 1. *C. R.*, t. civ, p. 986 — 1887.
— 2. *C. R.*, t. cxix, p. 244 — 1890.
— 3. et Witz. — *C. R.*, t. xcv, p. 42 — 1882.

Patera. — *Dingler's polyt. Journ.* t. clxxx, p. 242 — 1866.
Péchard. — *C. R.*, t. cxiv, p. 173 — 1892.
Peligot. — *Ann. de Ch. et de Ph.*, 3e série, t. v, p. 5 — 1842.
Pelletier. — *Journ. de Physique.* Décembre 1785.
Percy. — 1. *British assoc. Report.*, p. 157 — 1848.
— 2. *Metallurgie.* Trad. Petitgand et Ronna, t. ii, p. 325. Baudry. Paris, 1864-1867.
Petitgand et Ronna. — *Métallurgie de Percy*, t. ii, p. 282.
Philipp. — *Ber. D. Ch. Ges.* t. xv, p. 499 — 1882.
Phipson. — (1) *Ch. News.* t. lxxiii, p. 145 — 1896.
— (2) *C. R.*, t. lxv, p. 419 — 1867.
Pisani. — *C. R.*, t. lix, p. 301 — 1864.
Popp. — *Ann. der Chem.* t. cxxxi, p. 364 — 1863.

Riche. — *Ann. de Ch. et de Ph.*, 3e série, t. l, p. 12 — 1857.
Riley. — *I. chem. Soc.*, t. xv, p. 311 — 1862.
Rivot. — *Docimasie*, t. iii, p. 147 — 1886, in-8°. Baudry.
Ronna. — Voir Petitgand.
Roscoe. — 1. *Chem. News.*, t. xxv, p. 61 — 1872.
— 2. *Proc. Roy. Soc.* t. xvi, p. 223 — 1867.
— 3. *Chem. News.*, t. xxxvii, p. 25 — 1878.
Rossi. — *J. of Frankl. Instit.* t. cliv, p. 241 — 1902. — *Min. Ind.* t. ix — 1900 — t. xi — 1902.
Rose (Gustave). — *Éléments de cristallographie*, 1re édition.
Rose (Henri). — 1. *Ann. de Ch. et de Ph.*, 3e série, t. xiii, p. 350 — 1845.
— 2. *Pogg. Ann.* t. lxvx, p. 115 — 1846.
Sacc. — *C. R.*, t. lxviii, p. 320 — 1869.
Schaffgotsch. — *Ann. de Ch. et de Ph.*, 3e série, t. ii, 532 — 1841.

TABLE ALPHABÉTIQUE

DES AUTEURS ET DES MATIÈRES

TABLE SYSTÉMATIQUE DES MATIÈRES



ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

Publiée sous la direction du Dr TOULOUSE

Nous avons entrepris la publication, sous la direction générale de son fondateur, le Dr Toulouse, Directeur de laboratoire à l'École des Hautes Études, d'une Encyclopédie scientifique de langue française dont on mesurera l'importance à ce fait qu'elle est divisée en 40 sections ou Bibliothèques, et qu'elle comprendra environ 1 000 volumes. Elle se propose de rivaliser avec les plus grandes encyclopédies étrangères et même de les dépasser, tout à la fois par le caractère nettement scientifique et la clarté de ses exposés, par l'ordre logique de ses divisions et par son unité, enfin par ses vastes dimensions et sa forme pratique.

I

PLAN GÉNÉRAL DE L'ENCYCLOPÉDIE

Mode de publication. — L'*Encyclopédie* se composera de monographies scientifiques, classées méthodiquement et formant dans leur enchaînement un exposé de toute la science. Organisée sur un plan systématique, cette encyclopédie, tout en évitant les inconvénients des Traités — massifs, d'un prix global élevé, difficiles à consulter, — et les inconvénients des Dictionnaires, — où les articles scindés irrationnellement, simples chapitres alphabétiques, sont toujours nésessairement incomplets, — réunira les avantages des uns et des autres.

Du Traité, l'*Encyclopédie* gardera la supériorité que possède un ensemble complet, bien divisé, et fournissant sur chaque science tous les enseignements et tous les renseignements qu'on en réclame. Du Dictionnaire, l'*En-*

cyclopédie gardera les facilités de recherches par le moyen d'une table générale, l'*Index de l'Encyclopédie*, qui paraîtra dès la publication d'un certain nombre de volumes et sera réimprimé périodiquement. L'*Index* renverra le lecteur aux différents volumes et aux pages où se trouvent traités les divers points d'une question.

Les éditions successives de chaque volume permettront de suivre toujours de près les progrès de la science. Et c'est par là que s'affirme la supériorité de ce mode de publication sur tout autre. Alors que, sous sa masse compacte, un traité, un dictionnaire ne peut être réédité et renouvelé que dans sa totalité et qu'à d'assez longs intervalles, inconvénients graves qu'atténuent mal des suppléments et des appendices, l'*Encyclopédie scientifique*. au contraire, pourra toujours rajeunir les parties qui ne seraient plus au courant des derniers travaux importants. Il est évident, par exemple, que si des livres d'algèbre ou d'acoustique physique peuvent garder leur valeur pendant de nombreuses années, les ouvrages exposant les sciences en formation, comme la chimie physique, la psychologie ou les technologies industrielles, doivent nécessairement être remaniés à des intervalles plus courts.

Le lecteur appréciera la souplesse de publication de cette *Encyclopédie* toujours vivante, qui s'élargira au fur et à mesure des besoins dans le large cadre tracé dès le début, mais qui constituera toujours, dans son ensemble, un traité complet de la Science, dans chacune de ses sections un traité complet d'une science, et dans chacun de ses livres une monographie complète. Il pourra ainsi n'acheter que telle ou telle section. de l'*Encyclopédie*, sûr de n'avoir pas des parties dépareillées d'un tout.

L'*Encyclopédie* demandera plusieurs années pour être achevée ; car pour avoir des expositions bien faites, elle a pris ses collaborateurs plutôt parmi les savants que parmi les professionnels de la rédaction scientifique que l'on retrouve généralement dans les œuvres similaires. Or, les savants écrivent peu et lentement : et il est préférable de laisser temporairement sans attribution certains ouvrages plutôt que de les confier à des auteurs insuffisants. Mais cette lenteur et ces vides ne présenteront pas d'inconvénients, puisque chaque livre est une œuvre indépendante, et que tous les volumes publiés sont à tout moment réunis par l'*Index de l'Encyclopédie*. On peut donc encore considérer l'Encyclopédie comme une librairie, où les livres soigneusement choisis, au lieu de représenter le hasard d'une production individuelle, obéiraient à un plan arrêté d'avance, de manière qu'il n'y ait ni lacune dans les parties ingrates, ni double emploi dans les parties très cultivées.

Caractère scientifique des ouvrages. — Actuellement, les livres de science se divisent en deux classes bien distinctes : les livres destinés aux savants spécialisés, le plus souvent incompréhensibles pour tous les autres, faute de rappeler au début des chapitres les connaissances nécessaires

et surtout faute de définir les nombreux termes techniques incessamment forgés, ces derniers rendant un mémoire d'une science particulière inintelligible à un savant qui en a abandonné l'étude durant quelques années ; et ensuite les livres écrits pour le grand public, qui sont sans profit pour des personnes d'une certaine culture intellectuelle.

L'*Encyclopédie scientifique* a l'ambition de s'adresser au public le plus large. Le savant spécialisé est assuré de rencontrer dans les volumes de sa partie une mise au point très exacte de l'état actuel des questions ; car chaque Bibliothèque, par ses techniques et ses monographies, est d'abord faite avec le plus grand soin pour servir d'instrument d'études et de recherches à ceux qui cultivent la science particulière qu'elle représente, et sa devise pourrait être : *Par les savants, pour les savants.* Quelques-uns de ces livres seront même, par leur caractère didactique, destinés à devenir des ouvrages classiques et à servir aux études de l'enseignement secondaire ou supérieur Mais, d'autre part, le lecteur non spécialisé est certain de trouver, toutes les fois que cela sera nécessasire, au seuil de la section — dans un ou plusieurs volumes de généralités, — et au seuil du volume — dans un chapitre particulier, — des données qui formeront une véritable introduction le mettant à même de poursuivre avec profit sa lecture. Un vocabulaire technique, placé à la fin du volume, lui permettra de connaître toujours le sens des mots spéciaux.

II

ORGANISATION SCIENTIFIQUE

Par son organisation scientifique, l'*Encyclopédie* paraît devoir offrir aux lecteurs les meilleures garanties de compétence. Elle est divisée en Sections ou Bibliothèques, à la tête desquelles sont placés des savants professionnels spécialisés dans chaque ordre de sciences et en pleine force de production, qui, d'accord avec le Directeur général, établissent les divisions des matières, choisissent les collaborateurs et acceptent les manuscrits. Le même esprit se manifestera partout : éclectisme et respect de toutes les opinions logiques, subordinatiou des théories aux données de l'expérience, soumission à une discipline rationnelle stricte ainsi qu'aux règles d'une exposition méthodique et claire. De la sorte, le lecteur, qui aura été intéressé par les ouvrages d'une section dont il sera l'abonné régulier, sera amené à consulter avec confiance les livres des autres sections dont il aura besoin, puisqu'il sera assuré de trouver partout la même pensée et les mêmes garanties. Actuellement en effet, il est, hors de sa spécialité, sans moyen pratique de 'uger de la compétence réelle des auteurs.

Pour mieux apprécier les tendances variées du travail scientifique adapté à des fins spéciales, l'*Encyclopédie* a sollicité, pour la direction de chaque Bibliothèque, le concours d'un savant placé dans le centre même des études du ressort. Elle a pu ainsi réunir des représentants des principaux corps savants, Établissements d'enseignement et de recherches de langue française :

Institut.
Académie de Médecine.

Collège de France.
Museum d'Histoire naturelle.
École des Hautes-Études.
Sorbonne et École normale.
Facultés des Sciences.
Facultés des Lettres.
Facultés de Médecine.
Instituts Pasteur.
École des Ponts et Chaussées.
École des Mines.
École Polytechnique.

Conservatoire des Arts et Métiers.
École d'Anthropologie.
Institut National agronomique.
École Vétérinaire d'Alfort.
École supérieure d'Électricité.
École de Chimie industrielle de Lyon.
École des Beaux-Arts.
École des Sciences politiques.

Observatoire de Paris.
Hôpitaux de Paris.

III

BUT DE L'ENCYCLOPÉDIE

Au XVIII[e] siècle, « l'Encyclopédie » a marqué un magnifique mouvement de la pensée vers la critique rationnelle. A cette époque, une telle manifestation devait avoir un caractère philosophique. Aujourd'hui, l'heure est venue de renouveler ce grand effort de critique, mais dans une direction strictement scientifique ; c'est là le but de la nouvelle *Encyclopédie*.

Ainsi la science pourra lutter avec la littérature pour la direction des esprits cultivés, qui, au sortir des écoles, ne demandent guère de conseil qu'aux œuvres d'imagination et à des encyclopédies où la science a une place restreinte, tout à fait hors de proportion avec son importance. Le moment est favorable à cette tentative ; car les nouvelles générations sont plus instruites dans l'ordre scientifique que les précédentes. D'autre part, la science est devenue, par sa complexité et par les corrélations de ses parties, une matière qu'il n'est plus possible d'exposer sans la collaboration de tous les spécialistes, unis là comme le sont les producteurs dans tous les départements de l'activité économique contemporaine.

A un autre point de vue, l'*Encyclopédie*, embrassant toutes les manifes-

tations scientifiques, servira comme tout inventaire à mettre au jour les lacunes, les champs encore en friche ou abandonnés, — ce qui expliquera la lenteur avec laquelle certaines sections se développeront, — et suscitera peut-être les travaux nécessaires. Si ce résultat était atteint, elle sera fière d'y avoir contribué.

Elle apporte en outre une classification des sciences et, par ses divisions une tentative de mesure, une limitation de chaque domaine. Dans son ensemble, elle cherchera à refléter le prodigieux effort scientifique du commencement de ce siècle et un moment de sa pensée, en sorte que dans l'avenir elle reste le document principal où l'on puisse retrouver et consulter le témoignage de cette époque intellectuelle.

On peut voir aisément que l'*Encyclopédie* ainsi conçue, ainsi réalisée, aura sa place dans toutes les bibliothèques publiques, universitaires et scolaires, dans les laboratoires, entre les mains des savants, des industriels et de tous les hommes instruits qui veulent se tenir au courant des progrès dans la partie qu'ils cultivent eux-mêmes ou dans tout le domaine scientifique. Elle fera jurisprudence, ce qui lui dicte le devoir d'impartialité qu'elle aura à remplir.

Il n'est plus possible de vivre dans la société moderne en ignorant les diverses formes de cette activité intellectuelle qui révolutionne les conditions de la vie; et l'interdépendance de la science ne permet plus aux savants de rester cantonnés, spécialisés, dans un étroit domaine. Il leur faut — et cela leur est souvent difficile — se mettre au courant des recherches voisines. A tous, l'*Encyclopédie* offre un instrument unique dont la portée scientifique et sociale ne peut échapper à personne.

IV

CLASSIFICATION DES MATIÈRES SCIENTIFIQUES

La division de l'*Encyclopédie* en Bibliothèques a rendu nécessaire l'adoption d'une classification des sciences, où se manifeste nécessairement un certain arbitraire, étant donné que les sciences se distinguent beaucoup moins par les différences de leurs objets que par les divergences des aperçus et des habitudes de notre esprit. Il se produit en pratique des interpénétrations réciproques entre leurs domaines, en sorte que, si l'on donnait à chacun l'étendue à laquelle il peut se croire en droit de prétendre, il envahirait tous les territoires voisins; une limitation assez stricte est nécessitée par le fait même de la juxtaposition de plusieurs sciences.

Le plan choisi, sans viser à constituer une synthèse philosophique des sciences, qui ne pourrait être que subjective, a tendu pourtant à échapper dans la mesure du possible aux habitudes traditionnelles d'esprit, parti-

culièrement à la routine didactique, et à s'inspirer de principes rationnels.

Il y a deux grandes divisions dans le plan général de l'*Encyclopédie*; d'un côté les sciences pures, et de l'autre, toutes les technologies qui correspondent à ces sciences dans la sphère des applications. A part et au début, une Bibliothèque d'introduction générale est consacrée à la philosophie des sciences (histoire des idées directrices, logique et méthodologie).

Les sciences pures et appliquées présentent en outre une division générale en sciences du monde inorganique et en sciences biologiques. Dans ces deux grandes catégories, l'ordre est celui de particularité croissante, qui marche parallèlement à une rigueur décroissante. Dans les sciences biologiques pures enfin, un groupe de sciences s'est trouvé mis à part, en tant qu'elles s'occupent moins de dégager des lois générales et abstraites que de fournir des monographies d'êtres concrets, depuis la paléontologie jusqu'à l'anthropologie et l'ethnographie.

Etant donnés les principes rationnels qui ont dirigé cette classification, il n'y a pas lieu de s'étonner de voir apparaître des groupements relativement nouveaux, une biologie générale — une physiologie et une pathologie végétales, distinctes aussi bien de la botanique que de l'agriculture — une chimie physique, etc.

En revanche des groupements hétérogènes se disloquent pour que leurs parties puissent prendre place dans les disciplines auxquelles elles doivent revenir. La géographie, par exemple, retourne à la géologie, et il y a des géographies botanique, zoologique, anthropologique, économique, qui sont étudiées dans la botanique, la zoologie, l'anthropologie, les sciences économiques.

Les sciences médicales, immense juxtaposition de tendances très diverses unies par une tradition utilitaire, se désagrègent en des sciences ou des techniques précises; la pathologie, science de lois, se distingne de la thérapeutique ou de l'hygiène, qui ne sont que les applications des données générales fournies par les sciences pures, et à ce titre mises à leur place rationnelle.

Enfin, il a paru bon de renoncer à l'anthropocentrisme qui exigeait une physiologie humaine, une anatomie humaine, une embryologie humaine, une psychologie humaine. L'homme est intégré dans la série animale dont il est un aboutissant. Et ainsi, son organisation, ses fonctions, son développement s'éclairent de toute l'évolution antérieure et préparent l'étude des formes plus complexes des groupements organiques qui sont offerts par l'étude des sociétés.

On peut voir que, malgré la prédominance de la préoccupation pratique dans ce classement des Bibliothèques de l'*Encyclopédie scientifique*, le souci de situer rationnellement les sciences dans leurs rapports réciproques n'a pas été négligé. Enfin il est à peine besoin d'ajouter que cet ordre n'implique nullement une hiérarchie, ni dans l'importance, ni dans les diffi-

cultés des diverses sciences. Certaines, qui sont placées dans la technologie, sont d'une complexité extrême et leurs recherches peuvent figurer parmi les plus ardues.

Prix de la publication. — Les volumes illustrés pour la plupart, seront publiés dans le format in-18 jésus et cartonnés. De dimensions commodes, ils auront 400 pages environ, ce qui représente une matière suffisante pour une monographie ayant un objet défini et important, établie du reste selon l'économie du projet qui saura éviter l'émiettement des sujets d'exposition. Le prix étant fixé uniformément à 5 francs, c'est un réel progrès dans les conditions de publication des ouvrages scientifiques, qui dans certaines spécialités, coûtent encore si cher.

TABLE DES BIBLIOTHÈQUES

DIRECTEUR : Dr TOULOUSE, Directeur de Laboratoire à l'École des Hautes-Études

SECRÉTAIRE GÉNÉRAL : H. PIÉRON, Agrégé de l'Université.

DIRECTEURS DES BIBLIOTHÈQUES :

1. *Philosophie des Sciences.* P. PAINLEVÉ, de l'Institut, professeur à la Sorbonne.

I. SCIENCES PURES.

A. Sciences mathématiques :

2. *Mathématiques* . . . . J. DRACH, professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Poitiers.

3. *Mécanique* . . . . . . J. DRACH, professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Poitiers.

B. Sciences inorganiques :

4. *Physique* . . . . . . A. LEDUC, professeur adjoint de physique à la Sorbonne.

5. *Chimie Physique* . . . J. PERRIN, chargé de cours à la Sorbonne.

6. *Chimie* . . . . A. PICTET, professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Genève.

7. *Astronomie et Physique céleste* . . . . . . J. MASCART, astronome adjoint à l'Observatoire de Paris.

8. *Météorologie* . . . . . J. RICHARD, directeur du Musée Océanographique de Monaco.

9. *Minéralogie et Pétrographie* . . . . A. LACROIX, de l'Institut, professeur au Muséum d'Histoire naturelle.

10. *Géologie* . . . . . . M. BOULE, professeur au Muséum d'Histoire naturelle.

11. *Océanographie physique.*		J. Richard, directeur du Musée Océanographique de Monaco.

C. Sciences biologiques normatives :

12. *Biologie*	A. *Biologie générale.*	M. Caullery, professeur adjoint à la Sorbonne.
	B. *Océanographie biologique.*	J. Richard, directeur du Musée Océanographique de Monaco.
13. *Physique biologique.*		A. Imbert, professeur à la Faculté de Médecine de l'Université de Montpellier.
14. *Chimie biographique.*		G. Bertrand, chargé de cours à la Sorbonne.
15. *Physiologie et Pathologie végétales*		L. Mangin, professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris.
16. *Physiologie*		J.-P. Langlois, professeur agrégé à la Faculté de Médecine de Paris.
17. *Psychologie*		E. Toulouse, directeur de Laboratoire à l'École des Hautes-Études, médecin en chef de l'asile de Villejuif.
18. *Sociologie*		G. Richard, professeur à la Faculté des Lettres de l'Université de Bordeaux.

---

19. *Microbiologie et Parasitologie*		A. Calmette, professeur à la Faculté de Médecine de l'Université, directeur de l'Institut Pasteur de Lille.
20. *Pathologie.*	A. *Pathologie médicale.*	M. Klippel, médecin des Hôpitaux de Paris.
	B. *Neurologie.*	E. Toulouse, directeur de Laboratoire à l'École des Hautes-Études, médecin en chef de l'asile de Villejuif.
	C. *Path. chirurgicale.*	L. Picqué, chirurgien des Hôpitaux de Paris.

D. Sciences biologiques descriptives :

21. *Paléontologie*	M. Boule, professeur au Muséum d'Histoire naturelle.

22. *Botanique.* A. *Généralités et phanérogames.*	H. Lecomte, professeur au Muséum d'Histoire naturelle.
22. *Botanique.* B. *Cryptogames.* . .	L. Mangin, professeur au Muséum d'Histoire naturelle.
23. *Zoologie*	G. Loisel, directeur de Laboratoire à l'École des Hautes-Études.
24. *Anatomie et Embryologie*	G. Loisel, directeur de Laboratoire à l'École des Hautes-Études.
25. *Anthropologie et Ethnographie*	G. Papillault, professeur à l'École d'Anthropologie.
26. *Economie politique* . .	D. Bellet, professeur à l'École des Sciences politiques.

II. Sciences appliquées

A. Sciences mathématiques :

27. *Mathématiques appliquées*.	M. d'Ocagne, professeur à l'École des Ponts et Chaussées, répétiteur à l'École polytechnique.
28. *Mécanique appliquée et génie*	M. d'Ocagne, professeur à l'École des Ponts et Chaussées, répétiteur à l'École polytechnique.

B. Sciences inorganiques :

29. *Industries physique* . .	H. Chaumat, sous-directeur de l'École supérieure d'Électricité de Paris.
30. *Photographie*	A. Seyewetz, sous-directeur de l'École de Chimie industrielle de Lyon.
31. *Industries chimiques* . .	J. Derôme, professeur agrégé de physique au collège Chaptal, inspecteur des Établissements classés.
32. *Géologie et minéralogie appliquées*	L. Cayeux, professeur à l'Institut national agronomique, professeur de géologie à l'École des Mines.
33. *Construction*	J. Pillet, professeur au Conservatoire des Arts et Métiers et à l'École des Beaux-Arts.

C. **Sciences biologiques** :

34. *Industries biologiques*. G. Bertrand, chargé de cours à la Sorbonne.

35. *Botanique appliquée et agriculture* . . . . . H. Lecomte, professeur au Muséum d'Histoire naturelle.

36. *Zoologie appliquée* . . R. Baron, professeur à l'École vétérinaire d'Alfort.

37. *Thérapeutique générale et pharmacologie* . . G. Pouchet, membre de l'Académie de médecine, professeur à la faculté de Médecine de l'Université de Paris.

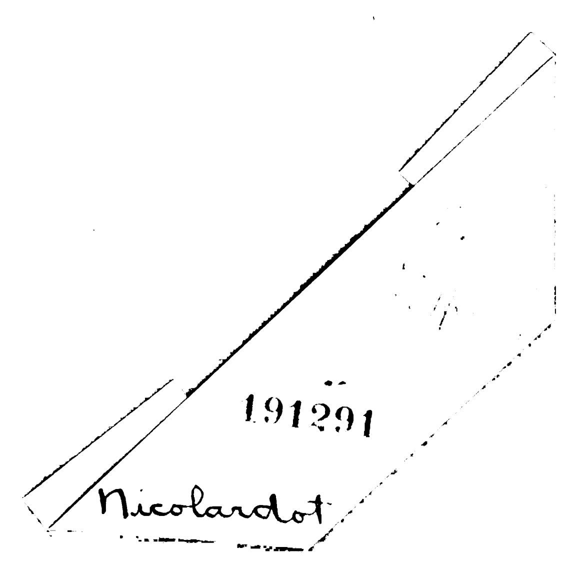
38. *Hygiène et médecine publiques* . . . . . A. Calmette, professeur à la Faculté de Médecine de l'Université, directeur de l'Institut Pasteur de Lille.

39. *Psychologie appliquée*. E. Toulouse, directeur de Laboratoire à l'École des Hautes-Études, médecin en chef de l'asile de Villejuif.

40. *Sociologie appliquée*. . Th. Ruyssen, professeur à la Faculté des Lettres de l'Université de Dijon.

M. Albert Maire, bibliothécaire à la Sorbonne, est chargé de l'*Index* de l'Encyclopédie scientifique.

Paris — Typ. Philippe Renouard, 19, rue des Saints-Pères. — 997


191291
Nicolardot



